

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen
slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming
van het NIOZ.

Amorf gesuspendeerd en reactief silicaat in de zuidelijke Noordzee
gedurende de periode van 2 september tot 3 november 1973

door

J.E. Jager

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als bijvak "chemische oceanografie"
in het tijdvak augustus 1973 - februari 1974

aan

het NIOZ te Texel

voor

Prof. Dr. H. Postma

Rijksuniversiteit Groningen

onder supervisie van

Drs A.J. van Bennekom

Library
Netherlands Institute for Sea Research
P.O. BOX 34, TEXEL
HOLLAND

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 10

Amorf gesuspendeerd en reactief silicaat in de zuidelijke Noordzee
gedurende de periode van 2 september tot 3 november 1973

door

J.E. Jager

Intern verslag

Inhoud:

I. Summary	2
Samenvatting	3
II. Algemene inleiding	4
III. De methoden ter bepaling van reactief en amorf gesuspendeerd silicaat in zeewater.	6
1. Procedure oplosmethode	6
2. Reagentie	7
3. Yking	7
IV. Calibratie van de oplosmethode ter bepaling van amorf gesus- pendeerd silicaat.	8
1. Algemeen	8
2. Modelstoffen	9
a. Diatomeeën	9
b. Wad sediment	10
c. Zuivere kleimineralen	10
3. Vergelijking met mineralogische gegevens.	12
4. Röntgen-diffractie analyse van gesuspendeerd materiaal in zee	12
5. Discussie	12
6. Conclusie	13

V. JONSDAP Noordzeetochten gedurende de periode van 2 september	
tot 3 november 1973	14
1. Algemeen	14
2. Experimenteel	14
a. Monsternamen en verwerking monsters	14
b. Resultaten	15
c. Karakterisering	15
3. Massa balans reactief silicaat	15
4. Amorf gesuspendeerd silicaat	17
5. Conclusie	18
VI. Literatuur	19
Tabellen en Figuren	

I. SUMMARY

A method has been developed to determine amorphous suspended silica in seawater using the following principle. Reactive silicate concentration is determined by the method of STRICKLAND & PARSONS (1968). Then diluted hydrogen fluoride is added to a final concentration of 0.49% (W/W) at $T = 0$. Very rapidly at $T = 1, 2, 3$ minutes and at $T = 1, 2, 3, 4, 5$ and 6 hours subsamples are taken and the reactive silicate concentrations are determined by a somewhat different STRICKLAND & PARSONS method. The molybdate reagent contains boric acid in order to complex excess fluoride and to decompose silico-fluoride complexes. The obtained values of the concentrations are plotted against time and from this curve three silica containing fractions which react with fluoride at a different rate are determined: (I) diatoms and other silicon containing planktonic organisms and some clay-minerals, (II) more resistant clay-minerals and (III) a fraction which we called colloidal because colloidal character could be the reason of its very rapid decomposition by fluoride, within two minutes.

During JONSDAP cruises in the Southern Bight of the North Sea in the period of September to November 1973 the reactive and total amorphous, that is fraction (1) plus (111) concentrations were measured. The total silica as well as the reactive silicate increased during this two months period. The remarkable increase of reactive silicate was only partly due to river input. The content of reactive silicate increased with 62,000 tons SiO_2 , while the rivers transported only 16,000 SiO_2 into the area during the same period. The increase is not homogeneously distributed over the area. The coastal zone, especially near Ostende contributes most. Two sources are possible: dissolution of material in suspension or exchange of interstitial water in which the concentration of reactive silicate is assumed to be high.

SAMENVATTING

Het silicaat in gesuspendeerd materiaal werd geanalyseerd met een oplosmethode, waarbij verdund HF gebruikt wordt.

In een monster wordt reactief silicaat bepaald met de methode van STRICKLAND & PARSONS (1968). Daarna wordt verdunde HF toegevoegd tot een eindconcentratie van 0.49% (W/W) en geroerd. Dit HF zet gesuspendeerde silicaten om in oplosbare silicofluoriden. Na 1, 2 en 3 minuten na toevoeging van HF en na 2, 3, 4, 5 en 6 uur wordt een submonster genomen, waaraan boorzuur wordt toegevoegd wat de overmaat HF complexeert en ontstane silico-fluoride complexen afbreekt tot H_4SiO_4 wat daarna volgens STRICKLAND & PARSONS bepaald wordt. De na verschillende tijden bepaalde o.i.v. HF vrijgekomen silicaat concentratie wordt uitgezet tegen de tijd. Voor de interpretatie komt het aan op de verschillen waarmee silicium houdende fracties in suspensie reageren met HF. Uit modelproeven en uit dit onderzoek blijkt dat er drie fracties zijn, t.w. diatomeeën silicaat na $\pm$ 3 uur opgelost (er is een aanwijzing dat het kleimineraal montmorilloniet eveneens na $\pm$ 3 uur opgelost kan

zijn. Dit hangt af van de korrelgrootte), kleimineralen welke er langer dan 8 uur over doen om op te lossen, en een fractie welke colloidaal silicaat genoemd is en zeer snel oplost (< 2 minuten).

In zee, zo bleek, is deze fractie overal aanwezig. Langs de kust is de hoeveelheid colloidaal silicaat ca. $1/4$ van de hoeveelheid amorf gesuspendeerd silicaat. Midden op zee is de hoeveelheid colloidaal soms $1.3 \times$ zo groot als de hoeveelheid amorf silicaat.

Tijdens het JONSDAP vaarprogramma van 2 september tot 5 november in de zuidelijke Noordzee werd met de ontwikkelde methode de hoeveelheid colloidaal + amorf silicaat bepaald. In bepaalde gebieden nam de hoeveelheid per gewichtseenheid slib toe. In deze gebieden duidde chlorophyll toename op plankton groei (pers. mededeling, GIESKES). Langs de kust van Holland en België was de situatie gecompliceerder. Er waren in dit gebied plaatsen waar afname en plaatsen waar toename van de hoeveelheid amorf silicaat per gewichtseenheid slib gemeten werd. Gemiddeld over het gehele kustgebied bleef het gehalte constant.

Uit de reactief silicaat balans blijkt dat er gedurende twee maanden een hoeveelheid reactief silicaat overkomend met ca. 46.000 Ton SiO_2 vrijgekomen is. Verdeeld over het hele gebied is dit een stijging van ca. $2 \mu\text{gSi/l}$. Veel beter laat de vergelijking met de totale rivieren aanvoer de omvang van de stijging zien. De rivieren voerden ca. 16.000 ton aan, dat is $1/3$ van de bijgekomen hoeveelheid reactief silicaat. De toename is overal in het gebied niet even groot. De kust zone, speciaal het gebied nabij Oostende, vertoont de grootste stijging. Twee mogelijke oorzaken kunnen zijn, het oplossen van amorf silicaat in suspensie en uitwisseling van interstitieel water waarvan wordt aangenomen dat het een hoge reactief silicaat concentratie heeft.

II. ALGEMENE INLEIDING

Silicium is voor sommige in zee levende organismen nodig voor groei.

Dit zijn o.a. de diatomeeën, silicoflagellaten en sommige radiolariën soorten, omdat deze organismen gepantserd zijn met een schildje dat bestaat uit amorf silicaat (opaal). Bij een voldoende aanvoer van andere voedingsstoffen (P en N) is de silicium concentratie de groei beperkende factor. Deze situatie bestaat langs de Nederlandse kust (VAN BENNEKOM et al., 1975).

Voorkomen in zee.

Silicium komt voor in verschillende vormen. In opgeloste vorm als kiezelzuur H_4SiO_4 waarvan bij de zuurgraad van zeewater ongeveer 5% geïoniseerd is (ARMSTRONG, 1965). BURTON et al. (1970) vonden voor zeewater uit het Engels Kanaal geen aanwijzing dat er in gefiltreerd zeewater gepolymeriseerde vormen van dit kiezelzuur voorkwamen. De tweede vorm is amorf gehydrateerd silicium dioxide waaruit de schildjes van diatomeeën en andere organismen met kiezelskeletten zijn opgebouwd. In de Noordzee komen hoofdzakelijk diatomeeën voor. De skeletten hiervan bestaan voor 85% uit SiO_2 . De derde vorm is fijn verdeelde silicium houdende mineralen zoals kwarts, veldspaten en kleimineralen.

Tussen de bovengenoemde vormen treedt een wisselwerking op.

Bijvoorbeeld opname van reactief silicaat (verdere benaming voor opgelost kiezelzuur) door diatomeeën in voorjaar en zomer. Na het sterven van de diatomeeën lossen de skeletjes op terwijl ze naar de bodem zinken. In het levende organisme zou een organisch laagje de organismen behoeden voor oplossen (COOPER, 1952). Over de snelheid van het oplossen van deze diatomeeën bestaat onzekerheid. Indirect volgt uit het onderzoek van COOPER (1933), welke bewijzen vond voor een turn-over van 5 tot 10 maal per jaar in het Engelse Kanaal, snelle oplossing. Andere onderzoekers vinden een veel langzamer oplosproces (LEWIN, 1961).

In ondiepe gebieden komen de meeste schaaltsjes in het sediment terecht en lossen daar op. In gebieden waar veel fijn materiaal sedimenteert en waar het water niet weer snel wordt verversd (bijv. Waddenzee)

en dan speciaal de wantijen levert de bodem een aanzienlijke bijdrage tot het budget van reactief silicaat (VAN BENNEKOM et al., 1974; RUTGERS V.D. LOEFF, 1974).

De rest van de silicaat houdende fracties in suspensie kan t.o.v. de wisselwerking tussen diatomeeen en reactief silicaat als inert worden beschouwd, tenminste in eerste benadering. Voor de interpretatie van de silicaatcyclus in zee is het noodzakelijk dat er een methode is om het amorfe silicaat in de diatomeeen schildjes te bepalen. Gestreefd werd tijdens dit onderzoek naar een methode, te hanteren aan boord van schepen tijdens onderzoek op zee.

III. DE METHODEN TER BEPALING VAN REACTIEF EN AMORF GESUSPENDEERD SILICAAT IN ZEEWATER

Er is geen reagens dat de diatomeeen oplost en detritische kleimineralen onaangetast laat. HF lost alle silicaat roosters op onder vorming van opgeloste silicofluoride complexen SiF_6^{2-} . Boorzuur ontleedt deze verbinding in BF_4^- waarbij reactief silicaat wordt gevormd.



De ervaring met verdund HF was dat de oplossnelheden zodanig verschilden, dat een curve van de hoeveelheid opgelost silicaat tegen de tijd duidelijk de verschillen toonde. Zie hiervoor het voorbeeld Fig. 1. De knik in de curve duidt aan het moment waarop diatomeeen-schildjes opgelost zijn. Het lineaire gedeelte na deze knik duidt aan, dat er per tijdseenheid een constant hoeveelheid kleimineraal oplost.

1. Procedure oplosmethode

In een plastic 500 cc fles wordt 4.0 g HF/HCl reagens gebracht en aangevuld met monster, waarvan eerst het reactief silicaat gehalte bepaald is, tot 500 cc. De oplossing moet goed geroerd worden gedurende de gehele procedure. Na 1, 2 en 3 minuten en na 1, 2 3, 4, 5 en 6 uur

wordt 10 cc mengsel in een 50 cc plastic maatcilinder gepipetteerd. Voeg toe: 4.0 cc boorzuur/molybdaat reagens en schud goed. Voeg na 15 min. 6.0 cc reductie reagens toe en schud goed. De extinctie bij 802 nm kan na 5 uur gemeten worden.

Reagentia blanco met aqua dest. (moet dezelfde HF concentratie hebben als het monster), molybdaat reagens en reductie reagens. De analyses worden verricht met ongefiltreerd water, dus moet een troebelings blanco bepaald worden. De reagentia worden dan in omgekeerde volgorde toegevoegd. Het milieu is dan zo zuur dat ook het aanwezige reactief silicaat niet meer reageert. De extincties worden uitgezet tegen de tijd.

Voor de interpretatie van de curve zie: IV 2 resultaat.

2. Reagentie

I. Molybdaat reagent. Los op in 1 l aquadest

8 g ammoniumparamolybdaat



20 g boorzuur H_3BO_3 .

Na oplossen op pH 1.18 brengen met 6 N HCl ($\pm$ 20 ml).

II. Reductie reagens. Volgens STRICKLAND & PARSONS.

III. HF/HCl oplossing. Voeg samen:

20 g conc HF (49.1% special low Si grade)

180 g HCl 6N

IV. Silicaat standaard (2500 μg Si/l).

Los op in 0.5 l aqua dest:

235.1 mg Na_2SiF_6 (1 uur gedroogd 110°C)

2 pillen NaOH.

3. Yking

Een ijkprogramma werd uitgevoerd voor water met saliniteit $S = 0\text{‰}$,

$S = 17.5\%$ en $S = 35.0\%$ voor de reactief silicaat bepaling en de oplosmethode (amorf silicaat bepaling). Voorbeeld ykcurve Fig. 2. De relatieve fout was 1%, de absolute fout 0.5 $\mu\text{g/l}$ Si/l.

Het bleek dat de factor voor water met saliniteit $S = 17.5\%$ het gemiddelde was van de factoren voor water met saliniteit $S = 0\%$ en $S = 35\%$ (Fig. 3). Het verband tussen factor en saliniteit is daarom lineair. De factor voor een bepaald zoutgehalte kan berekend worden m.b.v. de volgende formule:

$$F_S = F_{\text{zoet}} + \frac{S}{35} (F_{\text{zout}} - F_{\text{zoet}})$$

Amorf silicaat bepaling:

$F_{\text{zout}} 1 \text{ cm}$	105.0	$F_{\text{zout}} 5 \text{ cm}$	21.6
$F_{\text{zoet}} 1 \text{ cm}$	94.8	$F_{\text{zoet}} 5 \text{ cm}$	18.1

Reactief silicaat bepaling:

$F_{\text{zout}} 1 \text{ cm}$	95.5	$F_{\text{zout}} 5 \text{ cm}$	20.3
$F_{\text{zoet}} 1 \text{ cm}$	92.5	$F_{\text{zoet}} 5 \text{ cm}$	19.5

Opmerking. Het verband tussen extinctie en concentratie is tot bepaalde concentraties lineair. Daarna afbuiging van de ykcurve.

5 cm cel: lineair tot 7.5 $\mu\text{g/l}$ Si/l
(Voor de Skalar fotometer)
1 cm cel: lineair tot 30 $\mu\text{g/l}$ Si/l

Tot deze concentraties kan de formule gebruikt worden. Bij hogere concentraties dient de concentratie bepaald te worden door aflezen van de ykcurves.

IV. CALIBRATIE VAN DE OPLOSMETHODE TER BEPALING VAN AMORF GESUSPENDEERD

SILICAAT

1. Algemeen

De behandeling van een zeewater monster volgens de oplosmethode levert een oploscurve welke geïnterpreteerd moet worden om te bepalen welk gedeelte van het o.i.v. HF opgeloste silicaat afkomstig is van diatomeen.

De wijze van interpretatie is ontwikkeld uit de resultaten van toepassing van de oplosmethode op modelstoffen.

Om een indruk te krijgen hoe kleimineralen oplossen werd het materiaal kleiner dan ongeveer 25 μm , afkomstig uit een monster van het NIOZ-wad behandeld. Van dit materiaal werd verondersteld dat het representatief is voor Noordzee slib. Omdat er onzekerheid was over de ondergrens van de korrelgrootte werd ook van 2 zuivere kleimineralen, (korrelgrootte $< 2 \mu\text{m}$) kaolinit en montmorilloniet het oplosgedrag bepaald. Een met planktonnetten gevangen monster van de Noordzee wat praktisch alleen Biddulphia regia, een karakteristiek diatomeeen soort, bevatte, werd gebruikt om het oplosgedrag van diatomeeen te bepalen.

De juistheid van de calibratie met modelstoffen hangt ervan af of er gewerkt wordt met silicaat houdende fracties zoals ze voorkomen in zee. Het is de vraag of de reactiviteit van het materiaal t.o.v. HF wel hetzelfde blijft als materiaal uit zee verzameld, gedroogd en gezuiverd wordt.

Het bleek onmogelijk zeewater met alleen een representatief aantal soorten diatomeeen en zeewater met alleen de verschillende soorten kleimineralen te verkrijgen. De bovenstaande modelstoffen leken ons een aanvaardbare representatie van silicium houdend materiaal wat in de Noordzee aanwezig is.

2. Modelstoffen

a. Diatomeeen

De netvangst was enige maanden tevoren genomen en bevroren bewaard. Na ontdooien werd het volume van ca. 250 ml suspensie verdund tot 1 l met gefiltreerd zeewater ($S = 35.0\%$). Na homogeniseren werd kleimineralen en zand de kans gegeven te bezinken. Duur 5 minuten.

Na verwijdering van dit materiaal werd opnieuw gehomogeniseerd en werd 30 minuten gewacht om diatomeeen te laten bezinken. Deze werden

opgenomen in 100 ml gefiltreerd zeewater ($S = 35.0\%$). Van dit volume werd een geschikte verdunning gemaakt voor de oplosmethode.

b. Wadsediment

Een hoeveelheid wad sediment (ca. 35 mg nat gewicht) werd opgenomen in 50 ml aqua dest en ultrasoon getrild. De suspensie werd 5 minuten weggezet om zand te laten bezinken. De bovenstaande vloeistof werd afgeschonken. Hieraan werd gefiltreerd zeewater ($S = 17.5\%$) toegevoegd tot 500 ml. Deze suspensie werd gebruikt voor de amorf silicaat bepaling.

c. Zuivere kleimineralen

10.7 mg kaoliniet (Provence st 2290, $< 2 \mu\text{m}$) werd opgenomen in een aantal ml aqua dest, ultrasoon getrild en aangevuld tot 500 ml met zeewater gefiltreerd en saliniteit $S = 35.0\%$. Na een half uur werd het reactief silicaat gehalte bepaald en direct hierna werd de amorf silicaat bepaling gedaan.

5.2 mg Montmorilloniet (Chambres Arizona $< 2 \mu\text{m}$) werd opgenomen in een aantal ml aqua dest en onderging dezelfde behandelin als kaoliniet voordat de amorf silicaat bepaling gedaan werd.

Figs 4, 5 en 6 geven de resultaten en bepalingen. Het wadslib lost lineair op tot minstens 6 uur, kaoliniet tot ± 5 uur. Montmorilloniet lost tot 2.5 uur lineair op en is na 4 uur praktisch opgelost. Van de diatomeeen moet na 2 uur nog $\pm 5\%$ oplossen.

Tevens is er een fractie welke zeer snel ($< 3 \text{ min.}$) oplost (Zie Fig. 6, wadslib). Een fractie met een zelfde oplosgedrag komt ook in zee voor (Fig. 7 oploscurve van een Noordzee monster; Fig. 8 distributie over de Noordzee). Dit is aangetoond tijdens de derde JONSDAP Noordzee tocht (november 1973). Uit de oplosproeven blijkt dat dit materiaal niet aanwezig is in de diatomeeen en kaoliniet suspensies. Er is geen verschil tussen geëxtrapoleerde waarde van de minuten curve naar $T = 0$,

en de reactief silicaat concentratie. Hoewel zeer weinig, is er in de montmorilloniet suspensie wel van dit materiaal aanwezig (Figs 4, 5 en 6). We hebben dit colloidaal silicaat genoemd. Er zijn nu de volgende fracties te onderscheiden:

Fractie 1: lost binnen 3 minuten op. Colloidaal silicaat.

Fractie 2: lost in 2 à 3 uur op. Diatomeeen en montmorilloniet + evt. andere amorf silicaat houdende fracties.

Fractie 3: Meer resistente mineralen, bijv. kaolinit.

Hiervan uitgaande is de manier van interpretatie van de oploscurve opgesteld.

Als na 2 uur de oploscurve lineair verloopt (Bijv. Fig. 1) dan worden de punten 4, 5 en 6 uur op de oploscurve teruggeextrapoleerd tot $T = 0$. Zo wordt fractie 2 gecorrigeerd voor het gedeelte van fractie 3 dat in de eerste 2 uur is opgelost. Door terug-extrapolatie langs de punten 3, 2 en 1 minuut wordt fractie 1 bepaald.

Als na 2 uur de oploscurve niet lineair verloopt (zie voorbeeld Fig. 1) is extrapolatie onmogelijk; om alle monsters op een gelijke manier te behandelen wordt fractie 2 gecorrigeerd voor dat gedeelte van fractie 3 dat wel lineair oplost. Daartoe wordt een formule gebruikt gebaseerd op de volgende aannames: Fractie 2 lost tot 2 uur voor 95% op. Na 4 uur helemaal opgelost. Fractie 3 lost lineair op tot 4 uur, daarna afbuiging (zie Fig. 10), zodat:

$$\text{concentratie 2 uur} = 0.95 x + y + (R + \text{fractie 1})$$

$$\text{concentratie 4 uur} = x + 2y + (R + \text{fractie 1})$$

$$x = \text{fractie 2.}$$

$$y = \text{constante hoeveelheid welke per tijdseenheid oplost van fractie 3.}$$

$$R = \text{reactief silicaat.}$$

Na omrekenen ontstaat:

$$x = \text{fractie 2} =$$

$$\frac{(2 \times \text{concentratie 2H} - \text{concentratie 4H}) - (R + \text{fractie 1})}{0.9}$$

3. Vergelijking met mineralogische gegevens

Gedurende de tweede JONSDAP Noordzee tocht (1 t/m 4 oktober 1973) werd op geschikt gekozen monster stations i.v.m. kleisamenstelling en aanwezigheid van diatomeeen (zie Tabel I en Fig. 14) grote hoeveelheden water gefiltreerd ten einde genoeg gesuspendeerd materiaal te verkrijgen om met röntgen diffractie analyse de mineralogische samenstelling van het gesuspendeerd materiaal te bepalen.

De uitkomsten werden vergeleken met de uitkomsten van de oplosbepaling, verricht op dezelfde monsterstations op zee.

4. Röntgen-diffractie analyse van gesuspendeerd materiaal in zee

Op zee werd gefiltreerd met 3 atm. overdruk over millipore 0.45 μ m filters. De filters werden op het laboratorium verast in de lage temperatuur verasser om het materiaal niet aan hoge temperaturen bloot te stellen. Steeds werd 2 uur bij een vermogen van 150 watt gevolgd door $1\frac{1}{2}$ uur bij een vermogen van 350 watt gewerkt.

De scheiding van het materiaal in een zware fractie voornamelijk bestaande uit zand, zware kleimineralen etc. en in een lichte of fijne fractie welke de diatomeeen bevat, werd gedaan door het materiaal op te nemen in een pyrofosfaat oplossing. De oplossing werd ultrasoon getrild en gedurende een aantal minuten weggezet om de zware fractie te laten bezinken. Deze procedure werd nog enkele malen herhaald. Zwaar en licht materiaal werd verzameld en gewogen. De gewichten staan vermeld in Tabel I. Röntgen diffractie analyse werd gedaan het LiF als standaard.

5. Discussie

De interpretatie van de röntgen diffractie spectra werd bemoeilijkt doordat het maximum van de brede reflectie band bij ongeveer 28° - 29° lag. Biogeen opaal geeft een breed reflectie maximum bij 26° - 20° . Het maximum

bij $28^{\circ} - 2\theta$ kan niet door biogeen opaal veroorzaakt worden; waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door amorfe stoffen waarin SiO_2 , Al_2O_3 en/of Fe_2O_3 voorkomen. Het is mogelijk dat ook biogeen opaal voorkomt; het was uit de spectra niet na te gaan of gescheiden pieken bij 26° en $28^{\circ} - 2\theta$ voorkwamen.

Hoewel een quantitative interpretatie niet mogelijk is werd het percentage biogeen opaal berekend uit de reflectie bij $26^{\circ} - 2\theta$ (Tabel I). Waarschijnlijk zijn de getallen te hoog omdat de reflectie bij $26^{\circ} - 2\theta$ beïnvloed zal worden door het brede reflectie maximum bij $28^{\circ} - 2\theta$.

De moeilijkheden om het chemisch met HF opgelost SiO_2 te relateren aan bepaalde mineralogische fracties zijn al behandeld. Om toch een indruk te geven van de quantitative bijdrage van de gemakkelijk in HF oplosbare fractie tot het totale gesuspendeerde materiaal is in Tabel I het HF oplosbare SiO_2 als percentage van het anorganische deel van de lichte fractie gesuspendeerd materiaal uitgerekend. Dit betreft fractie 1 + 2, terwijl aangenomen is dat alle SiO_2 afkomstig is van diatomeeën waarvan de schaaltes voor 84% uit SiO_2 bestaan. Dit percentage was gevonden door VAN BENNEKOM & VAN DER GAAST (in voorbereiding) voor *Biddulphia regia*. Omdat het SiO_2 van fractie 1 niet uit diatomeeën bestaat omdat montmorilloniet en dergelijke stoffen ook bijdragen tot fractie 2 zijn deze percentages te hoog voor biogeen opaal en te laag voor totaal amorfe stoffen, omdat dan rekening gehouden moet worden met een SiO_2 gehalte van $\pm 50\%$.

6. Conclusie

De getallen betekenen quantitatief weinig en ook een onderlinge vergelijking heeft weinig zin. Wel is het duidelijk als resultaat van dit onderzoek dat amorfe SiO_2 houdende stoffen een aanzienlijk deel van het gesuspendeerde materiaal vormen. Deze stoffen waarvoor geen goede

analyse techniek voorhanden is, bemoeilijkten de quantitative interpretatie van de silicaat cyclus in zee.

V. JONSDAP NOORDZEE TOCHTEN GEDURENDE DE PERIODE VAN 2 SEPTEMBER TOT 3 NOVEMBER 1973

1. Algemeen

In het kader van het JONSDAP programma voor nutriënten budgetten werd gedurende drie vaartochten meegewerkt aan de bemonstering van de zuidelijke Noordzee van begin september tot begin november. De vraag was of de te verwachten toename van de concentraties reactief silicaat verklaard kon worden door river aanvoer. Tevens werd intensief gewerkt met de oplosmethode. Dit heeft nieuwe aspecten van de silicaat cyclus opgeleverd.

2. Experimenteel

a. Monsternamen en verwerking monsters

De monsternamen moest geschieden met een fles waarvan zeker was dat er geen silicaat afgifte van de wand plaats vond. Ter bepaling van de invloed van de glaswand werd in het laboratorium een proef gedaan waarbij zeewater een tijdje bewaard werd in een glazen fles en een plastic fles. Op het water werd een amorf silicaat bepaling gedaan. Het water uit de glazen fles vertoonde een toename t.o.v. water uit de plastic fles van 0.2 μg Si/l. Oppervlakte bemonstering, zowel als monsternemen op grote diepte werd gedaan met glazen flessen welke aan de binnenkant voorzien waren van een parafine laag, nadat gebleken was dat hiervan geen silicaat afgifte plaats vond. Als er van een monster alleen reactief silicaat bepaald werd konden glazen flessen zonder parafine gebruikt worden omdat tijdens een vergelijkingsproef geen verschillen geconstateerd werden.

De genomen monsters werden snel verwerkt omdat de groei van diatomeen een verschuiving van reactief naar amorf silicaat veroorzaakt.

Als snelle verwerking door omstandigheden niet mogelijk was werden de monsters koud en in het donker weggezet en later verwerkt.

Er werd gemonsterd met de Postma waterschepper. Op een monsterpunt werden 1 l oppervlakte en 1 l bodemwater gemengd en in dit mengsel werd reactief en amorf gesuspendeerd silicaat bepaald.

b. Resultaten

Figs 11a, 12a en 13a geven de reactief silicaat verdeling in de zuidelijke Noordzee tijdens de Noordzee tochten.

c. Karakterisering

Tocht I. Er is een groot gebied midden op zee met concentratie $< 1 \mu\text{gat Si/l}$. Naar de kust een toename tot ca. $3 \mu\text{gat Si/l}$. Voor de monding van de Schelde is de concentratie het grootst, namelijk $4 \mu\text{gat Si/l}$.

Tocht II. Direct valt op dat de concentraties reactief silicaat sterk zijn toegenomen. Het gebied midden op zee met concentratie $< 1 \mu\text{gat Si/l}$ is naar het noorden opgeschoven en is kleiner in omvang. De concentratie langs de kust loopt op tot $8 \mu\text{gat Si/l}$. De concentratie voor de Schelde monding is $> 10 \mu\text{gat Si/l}$.

Tocht III. De gebieden met concentratie $> 10 \mu\text{gat Si/l}$ zijn naar buiten geschoven. Concentratie $< 1 \mu\text{gat Si/l}$ komt praktisch niet meer voor. Opmerkelijk is dat tijdens alle tochten ongeveer dezelfde concentraties in de Straat v. Dover gemeten werden, resp. 2.9, 2.1 en $3.5 \mu\text{gat Si/l}$.

3. Massa balans reactief silicaat

Andere onderzoekers welke deelnamen aan het JONSDAP project hebben een mathematische beschrijving van de waterbeweging in de zuidelijke Noordzee opgesteld (LINDEBOOM, H. Intern verslag NIOZ, Texel 1975-9).

Er is gebruik gemaakt van hun verdeling van het gebied in vakken om te komen tot een totale inhoud aan reactief silicaat (Fig. 14).

Tabel II geeft de hoeveelheden reactief silicaat omgerekend naar tonnen SiO_2 . Sommatie leverde de hoeveelheid SiO_2 aanwezig in het gebied tijdens de tochten 1, 2 en 3.

De reactief silicaat concentraties in de noord en zuid raai, welke het gebied afbakenen, zijn tijdens de periodes tussen de vaartochten ongeveer gelijk (Fig. 15 en Tabel III).

Als aangenomen wordt dat de doorvoer langs de kust homogeen is; er zijn geen aanwijzingen dat dit niet zo is (OTTO, 1970) doet alleen het transport uit de rivieren aan het budget mee (zie Tabel III). Door een volume verkleining door het opschuiven van de maximale zout-as is de reactief silicaat inhoud in periode I met 4000 ton SiO_2 afgenomen. De productie in het gebied is dus 4000 ton hoger dan uit Tabel III blijkt.

Dan blijkt tijdens periode I ca. 29000 ton SiO_2 equivalenten reactief silicaat geproduceerd te zijn. Tijdens periode II ca. 17000 ton. Samen ca. 46000 ton.

De vraag is nu, waar dit vrijkomt. Het gebied is op grond van saliniteit onder te verdelen in een kust-, overgang- en zeezone. Op Figs 16 en 17 zijn de veranderingen in deze gebieden aangegeven. De vermelde waarden zijn de verschillen in reactief SiO_2 inhoud tijdens de perioden. Het is echter een ruwe benadering van de werkelijkheid omdat geen transport langs de grenzen van de zones door bijv. diffusie verondersteld wordt, terwijl dit wel optreedt. Het ging ons er echter om een indruk te krijgen van de gebieden van herkomst en menen dat deze zo wel verkregen is. In de eerste periode produceert de kustzone het meeste. Hiervoor zijn enkele stations in de buurt van Oostende verantwoordelijk.

Als de totale rivier input tijdens de eerste periode in het kustgebied terecht komt en daar blijft, is de productie nog ca. 26000 ton.

In de zeezone verdwijnt enig reactief silicaat.

In de tweede periode komt de stijging in het kustgebied overeen met de rivier input: hier kan advectie de stijging veroorzaakt hebben. De overgang- en zeezone zijn dan de gebieden waar productie van reactief silicaat plaats vindt.

Uit Fig. 18 valt eveneens op te maken dat het Vlaamse Banken gebied silicaat afgeeft. Op de rivier vindt consumptie plaats. Dit geldt voor de eerste periode. In de tweede periode geen duidelijke consumptie op de rivier maar wel afgifte bij de Vlaamse Banken.

Twee processen welke stijging mogelijk kunnen verklaren zijn het oplossen van amorf silicaat in suspensie en uitwisseling met interstitieel water, waarvan men aanneemt dat het een hoge reactief silicaat concentratie heeft.

4. Amorf gesuspendeerd silicaat

Figs 11b, 12b en 13b geven de amorf gesuspendeerd silicaat verdelingen tijdens tocht I, II en III. Tussen tocht I en II neemt de hoeveelheid per liter bijna overal toe (Tabel IV).

Uitgedrukt als hoeveelheid per eenheid totaal gesuspendeerd materiaal (Tabel V) zijn er 2 gebieden met een toename. Hier nam eveneens het chlorophyll gehalte toe (GIESKES, persoonlijke mededeling) wat er op duidt dat plankton groei optrad.

Langs de kust zijn er gebieden waar de gevonden waarden duiden op een toename; in andere gebieden op een afname. Het valt echter moeilijk te zeggen of de monsters hier representatief zijn.

In deze gebieden zullen plaatselijke factoren, zoals opwerveling, bijv. veroorzaakt door getijstromingen en uitzakking van gesuspendeerd materiaal grote invloed hebben op de situatie op het moment van monstername.

Voor tocht III ontbreken voor belangrijke gebieden de cijfers.

5. Conclusie

Dit onderzoek is te beschouwen als een aanzet tot het beschrijven van de silicaat cyclus in de zuidelijke helft van de Noordzee. Al gebleken is dat de toename van de hoeveelheid reactief silicaat in de herfst veel groter is dan door advectie verklaard kan worden en dat speciale gebieden, namelijk de Vlaamse Banken als productie gebied te beschouwen zijn. Verder is gebleken dat het gedrag van de amorf gesuspendeerde silicaat fractie nog niet beschreven kan worden. Dit ligt enerzijds aan de beperking welke de bepalingmethode heeft. Met deze methode kan geen onderscheid gemaakt worden tussen diatomeen silicaat en andere amorf SiO_2 houdende fracties en mineralen zoals montmorilloniet, terwijl het gedrag in zeewater van deze fracties zal verschillen. Wel is het duidelijk geworden dat amorfe SiO_2 houdende stoffen een aanzienlijk deel van het gesuspendeerd materiaal vormen. Anderzijds ligt er het probleem van representatieve monsternamen. Dit manifesteert zich vooral langs de kust, waar getijstromingen grote invloed hebben op de samenstelling van de watermassa. Hiermee samenhangend is het verschijnsel van opwerveling, door getijstromen of hoge golven, van materiaal uit de bodem. Dit materiaal kan inert zijn, doch ook fracties bevatten welke wel meedoen aan de silicaat cyclus.

Budget berekeningen zijn moeilijk te maken als er gebieden meedoen waar dergelijke verschijnselen optreden.

Een beschrijving van de relatie tussen reactief silicaat en amorf gesuspendeerd silicaat moet dus achterwege blijven. Pas als fractionering en quantificering van de gesuspendeerd amorf silicaat houdende fracties mogelijk is en de directe of indirecte invloed van de bodem bekend, zal dit mogelijk zijn.

VI. LITERATUUR

- ARMSTRONG, F.A.J., 1965. In: J.P. RILEY & G. SKIRROW. Chemical oceanography vol. I. Academic Press, London & New York: 411.
- BENNEKOM, A.J. VAN, W.W.C. GIESKES & S.B. TIJSSSEN, 1975. Eutrophication of Dutch coastal waters.-Proc. R. Soc. Lond. B189: 359-374.
- BENNEKOM, A.J. VAN, E. KRIJGSMAN-VAN HARTINGSVELD, G.C.M. VAN DER VEER & H.F.J. VAN VOORST, 1974. The seasonal cycles of reactive silicate and suspended diatoms in the Dutch Wadden Sea.-Neth. J. Sea Res. 8 (2/3): 174-207.
- BURTON, J.D., T.M. LEATHERLAND & P.S. LISS, 1970. The reactivity of dissolved silicon in some natural water.-Limnol. Oceanogr. 15 (3): 473.
- COOPER, L.H.N., 1933a. Chemical constituents of biological importance in the English Channel, November 1930 to January 1932. Part I. Phosphate, silicate, nitrate, nitrite, ammonia.-J. mar. biol. Ass. U.K. 18: 677.
- , 1933b. Chemical constituents of biological importance in the English Channel. Part III. June-December 1932. Phosphate, silicate, nitrate, hydrogen ion concentration with a comparison with wind records.-J. mar. biol. Ass. U.K. 19: 55.
- , 1950. Factors affecting the distribution of silicate in the North Atlantic Ocean and the formation of North Atlantic deep water.-J. mar. biol. Ass. U.K. 30: 511.
- LEWIN, J.C., 1961. The dissolution of silica from diatom walls.-Geochim. cosmochim. Acta 21: 182.
- LINDEBOOM, H., 1975. Fosforverdeling en fosforbalans in de Zuidelijke Bocht van de Noordzee in september en oktober 1973. Intern Verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee, Texel 1975-9 (mimeo).

- OTTO, L., 1970. The mean residual transport pattern in the Southern North Sea. ICES C.M. 1970/C:21 Hydrography Committee.
- RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M., 1974. Transport van reactief silicaat uit Waddenzee sediment naar het bovenstaande water. Intern Verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee, Texel 1974-11 (mimeo).
- STRICKLAND, J.D.H. & T.R. PARSONS, 1968. A practical handbook of sea water analysis, -Bull. Fish. Res. Bd Can. 167: 65-70.

Dank aan iedereen die behulpzaam is geweest, de leden van de andere werkgroepen, de bemanning van het onderzoekingsvaartuig "Aurelia", Sjerrie die de röntgenanalyse voor zijn rekening nam en mevr. Swart die het verslag uittipte.

Tabel I

Vergelijking oplosmethode met mineralogische gegevens.

Plaats Stations- nummer	Hoeveelheid gefiltreerd water (1)	Hoeveelheid materiaal (mg)		Hoeveelheid licht materiaal (mg/l)
		zwaar	licht	
7	25	15.2	45.7	1.82
28	2	9.4	23.6	11.8
34	3	-	-	-
51	48	54.5	319.1	6.64
69	49	33.2	87.8	1.79
74	4	23.3	168.5	42.13
81	8	39.7		4.96
75 ^E	14	16.2	43.8	3.12
76	14	19.2	38.8	2.77

Plaats Stations- nummer	Hoeveelheid opaal (mg/l)	Percentage opaal van licht materiaal	Percentage opaal van licht materiaal Rö-diffractie analyse
7	0.19	10.4	27.9
28	2.57	21.77	20.7
34	-	-	-
51	0.95	14.3	25.4
69	0.29	16.2	28.8
74	4.96	11.8	-
81	0.74	14.7	29.4
75 ^E	0.89	28.5	35.9
76	0.75	27.0	-

Tabel II

Reactief silicaat inhoud omgerekend naar tonnen SiO_2 .

Plaats	Concentratie μg Si/l	Inhoud km^3	Hoeveelheid SiO_2 ton (afgerond op 50 ton)
JONSDAP I noordzeetocht (3-7 sept. 1973)			
1,81	2.7	7.01	1100
3	1.0	20.96	1250
5	2.0	18.27	2200
19	1.2	49.57	3550
21	0.4	48.69	1150
23	1.5	8.76	800
30	3.3	4.68	950
24,25,79	3.2	3.03	600
36,78	1.4	6.75	550
76	3.9	1.95	450
37,77,38	3.6	8.11	1750
40	1.0	16.73	1000
42	0.9	32.06	1750
45	0.6	41.81	1500
53	2.0	14.19	1700
55,61	1.5	52.02	4700
57,73	0.7	39.23	1650
59,74	3.2	8.39	1600
67	2.8	20.73	3500
69,72	2.9	9.41	1650
70	2.9	5.15	900
71	2.9	9.52	1650
			36000

JONSDAP II noordzeetocht (1-5 okt. 1973)

1,81	8.3	7.01	3500
3	2.0	20.96	2500
5	1.9	18.69	2150
7	1.5	7.81	700
19	1.0	51.46	3100
21	0.9	48.69	2650
23	6.3	8.76	3300
30	3.3	4.68	2350
24,25,79	7.6	3.03	1400
36,78	4.3	6.73	1950
76	5.5	1.95	650

Tabel II (vervolg)

Reactief silicaat inhoud omgerekend naar tonnen SiO_2 .

Plaats	Concentratie $\mu\text{g/g Si/l}$	Inhoud km^3	Hoeveelheid SiO_2 ton (afgerond op 50 ton)
37,77,38	6.3	8.11	3050
40	4.1	16.73	4100
42	0.2	32.06	400
45	0.6	37.23	1350
53	2.0	2.85	350
55,61	1.7	47.35	4850
57,73	8.4	39.23	19800
59,74	11.1	8.39	5600
67	2.2	7.41	1000
69,72	2.1	9.41	1200
70	2.1	5.15	650
71	2.1	9.52	1200
			<u>68000</u>

JONSDAP III noordzeetocht (29 okt.-2 nov. 1973)

1,81	12.9	7.01	5450
3.	3.9	20.96	4900
5	1.7	17.34	1750
7	0.9	4.35	250
19	1.8	51.46	5550
21	1.6	48.68	4650
23	8.7	8.76	4550
80	11.9	4.68	3350
24,25,79	13.8	3.03	2500
36,78	5.9	6.73	2400
76	5.6	1.95	650
37,77,38	6.6	8.11	3200
40	10.0	16.73	10050
42	1.7	32.06	3300
45	1.3	36.86	2750
55,61	1.9	45.41	5050
57,73	9.2	38.23	21550
59,74	13.3	8.39	6650
67	3.4	10.10	2050
69,72	4.1	9.41	2300
70	3.9	5.15	1200
71	3.2	9.52	1850
			<u>96000</u>

Tabel III

Reactief silicaat budget.

Zeewater doorvoer door gebied [※] km ³	Concentratie		Rivieraanvoer			Verandering hoeveel- heid reactief silice- aat in gebied (tonnen SiO ₂)	
	H_4SiO_4		tonnen SiO ₂				
	noord	zuid	Waterweg	H.V.	Schelde		
periode I	150	2.3	2.5	6350	5	300	+ 32000
periode II	50	3.3	2.9	10000	515	950	+ 28000

※

Volgens H. LINDEBOOM. Intern Verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee, Texel 1975-9.

H.V. = Haringvliet

Tabel IV

Hoeveelheden amorf gesuspendeerd silicaat. Gemeten tijdens de 3
Noordzeetochten (conc. $\mu\text{g/l}$ Si/l).

Plaats	I	II	III
Stationsnummer			
3	1.8	-	11.4
5	3.3	-	5.0
7	1.4	2.7	2.9
9	1.2	8.3	2.8
11	1.9	11.6	
15	2.6	8.6	
17	0.9	2.7	
19	1.1	2.8	2.3
21	3.7	3.2	10.8
23	3.0		
24/25	6.2	40.9	15.0
28	9.0	36.1	26.1
31	14.1	31.3	33.2
34		23.6	
36	2.0	15.7	
37		19.5	
38	38.2	41.9	
40		5.8	13.2
42	0.8	1.5	8.8
45	3.7	3.8	5.9
47/49	1.9	3.4	9.0
51/53	2.1	13.3	
55	3.6	2.9	6.2
57	2.8	8.2	
59	30.3	140	75.1
61	2.0	8.2	
63	1.7	6.9	
64/65	1.8	13.5	6.6
67	0.3	2.6	5.1
69	0.7	4.1	5.0
70/71	0.7	6.5	
72	0.8	3.0	
73	4.6	6.9	
74		69.5	
75	30.6	27.3	76.0

Tabel IV (vervolg)

Hoeveelheden amorf gesuspendeerd silicaat. Gemeten tijdens de 3
Noordzeetochten (conc. μg Si/l).

Plaats	I	II	III
Stationsnummer			
75 ^E	18.7	12.5	34.7
75 ^C	13.6	16.3	34.7
76	31.7	10.5	38.6
77	13.3	15.7	44.0
78	6.7	5.2	10.2
79	6.7	7.4	
80	6.9	9.6	19.2
81	8.4	10.3	18.3
82	7.3	7.7	16.2

Tabel V

Hoeveelheden amorf silicaat per mg gesuspendeerd materiaal (slib waarden afkomstig van R. NOLTING). Gemeten tijdens de 3 Noordzeetochten (μg Si/mg gesusp. mat.).

Plaats Stationsnummer	I	II	III
3	0.6		3.3
5	0.8		1.4
7	0.5	0.4	0.3
9	0.5	1.5	1.0
11	0.6	7.3	
15	0.7	0.6	
17	0.3	1.1	
19	0.5	1.5	0.8
21	1.5		
23	0.9		
24/25	1.6	0.9	1.1
28	0.8	1.8	1.1
31	1.0	1.7	0.9
34		0.8	
36	0.5	2.4	
37		0.4	
38	0.8	2.0	
40			0.9
42	0.9	0.4	2.4
45	0.9	1.9	2.3
47	0.7	0.6	1.4
49	0.7	0.6	
51	0.6	0.8	
53	0.6	0.4	
55	1.2	1.0	
57	1.1	0.4	
59	1.5	1.1	1.1
61	0.5	1.6	
63	0.6	0.7	
64/65	0.5	0.9	0.6
67	0.2	0.6	1.8
69	0.4	1.2	0.8
70/71	0.5	0.9	
72	0.5	0.7	
73	1.4	1.9	
74		1.1	
75	1.6	1.1	1.1
75E	3.0	0.9	0.7
75C	1.8	0.8	0.7
76	1.1	0.3	1.1
77	0.9	0.9	1.1
78	1.3	0.5	1.1
79	1.5	1.2	
80	1.4	1.5	1.3
81	1.5	0.2	1.3
82	1.2		

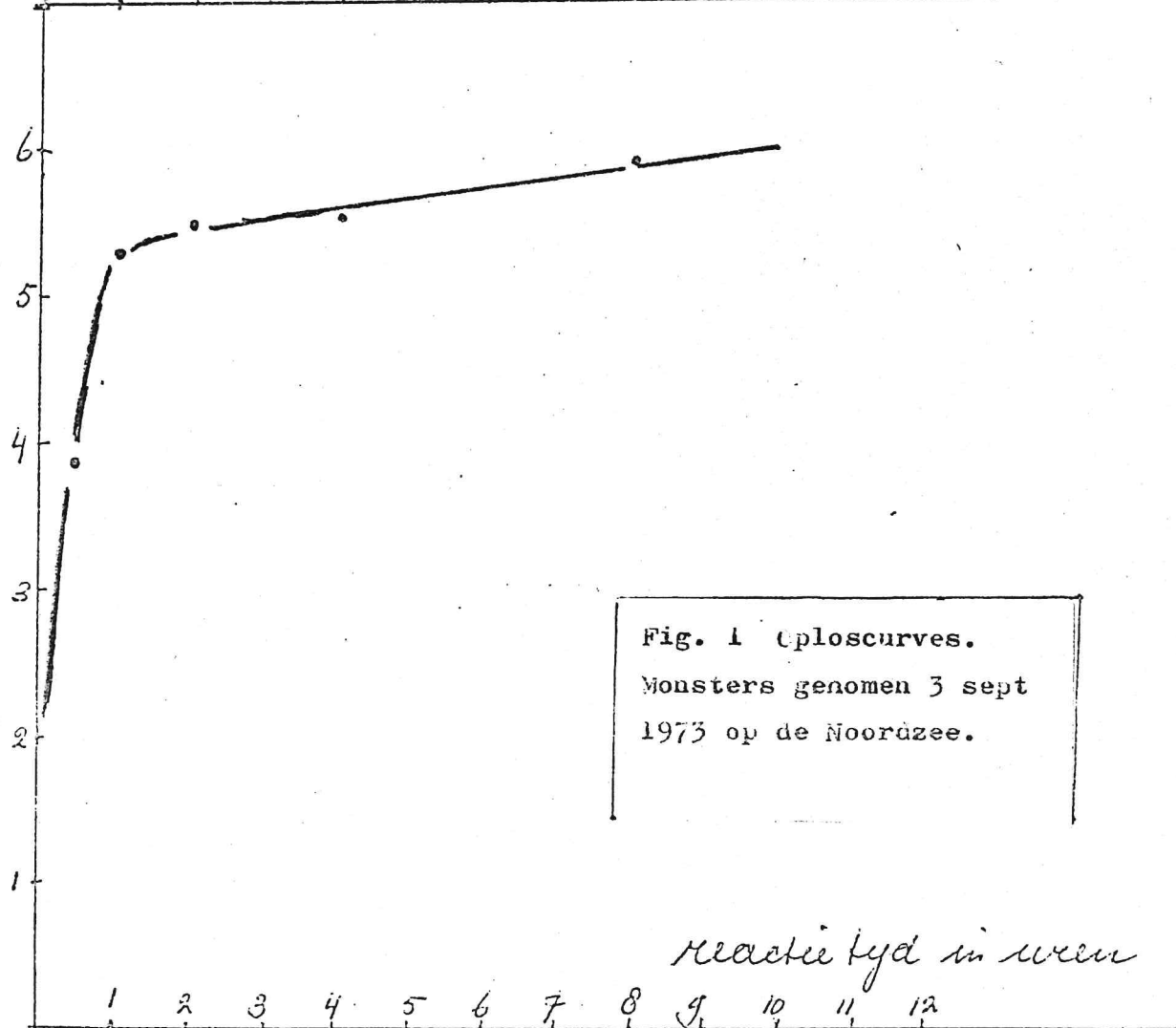
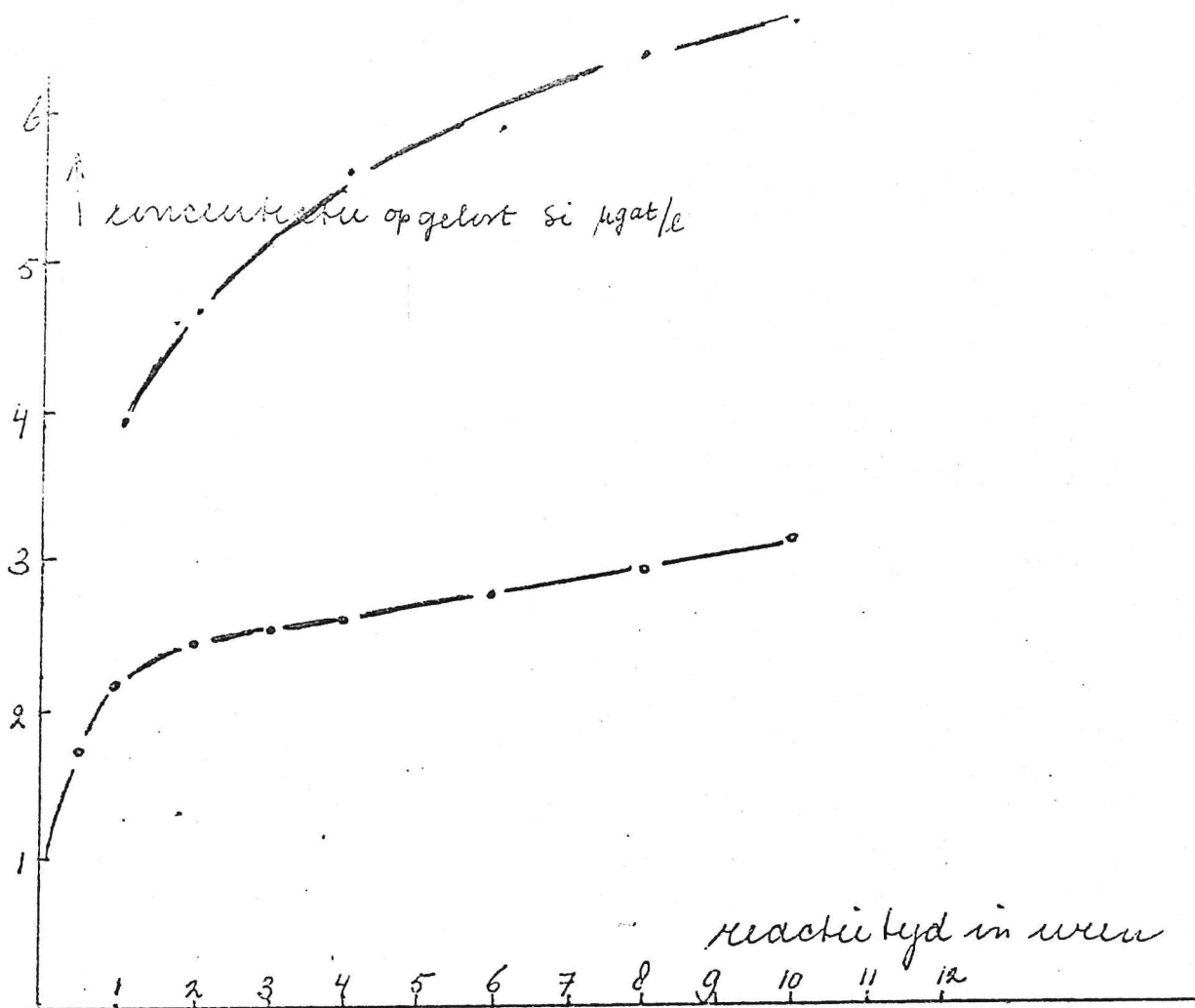


Fig. 1 Oploscurves.

Monsters genomen 3 sept
1973 op de Noordzee.

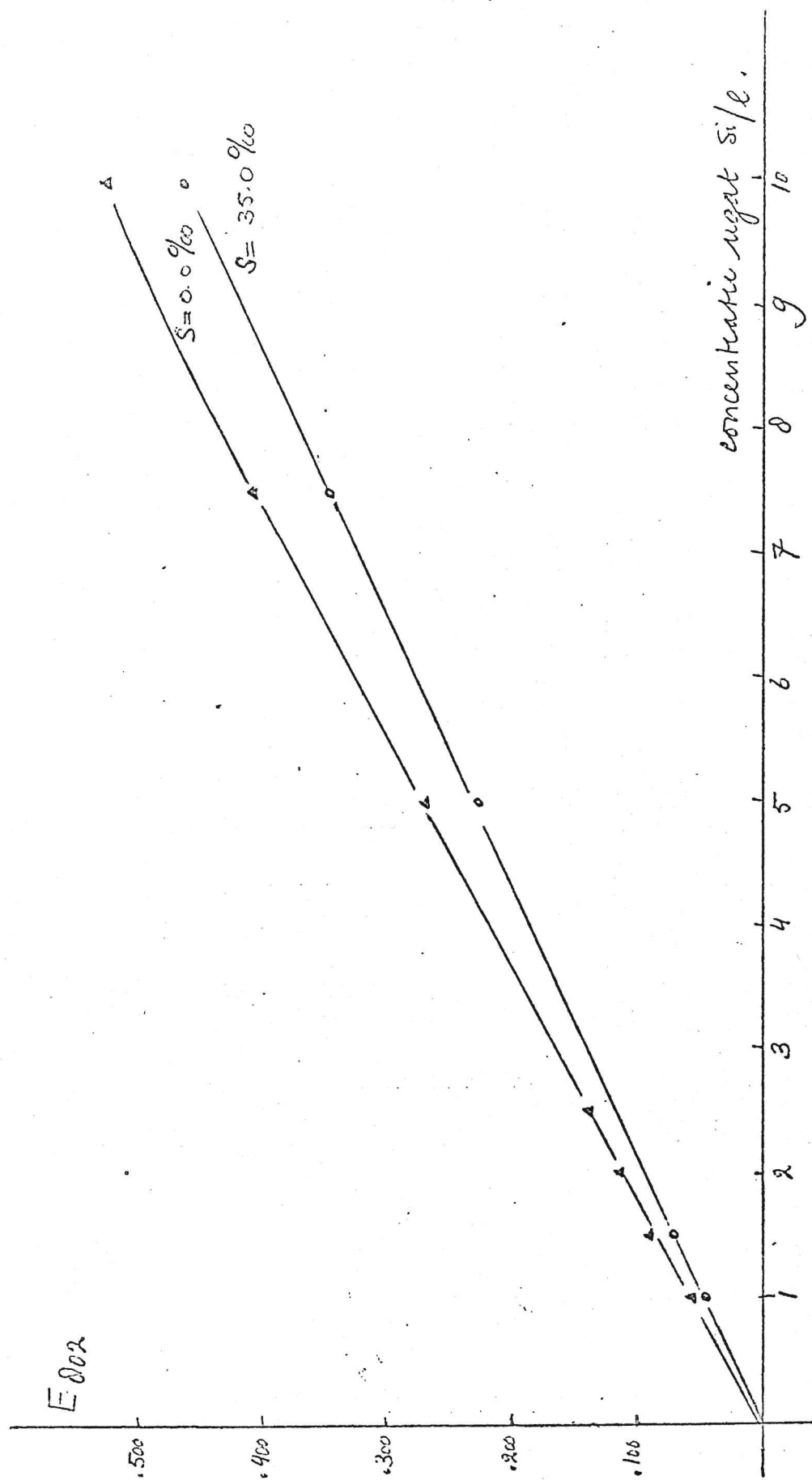
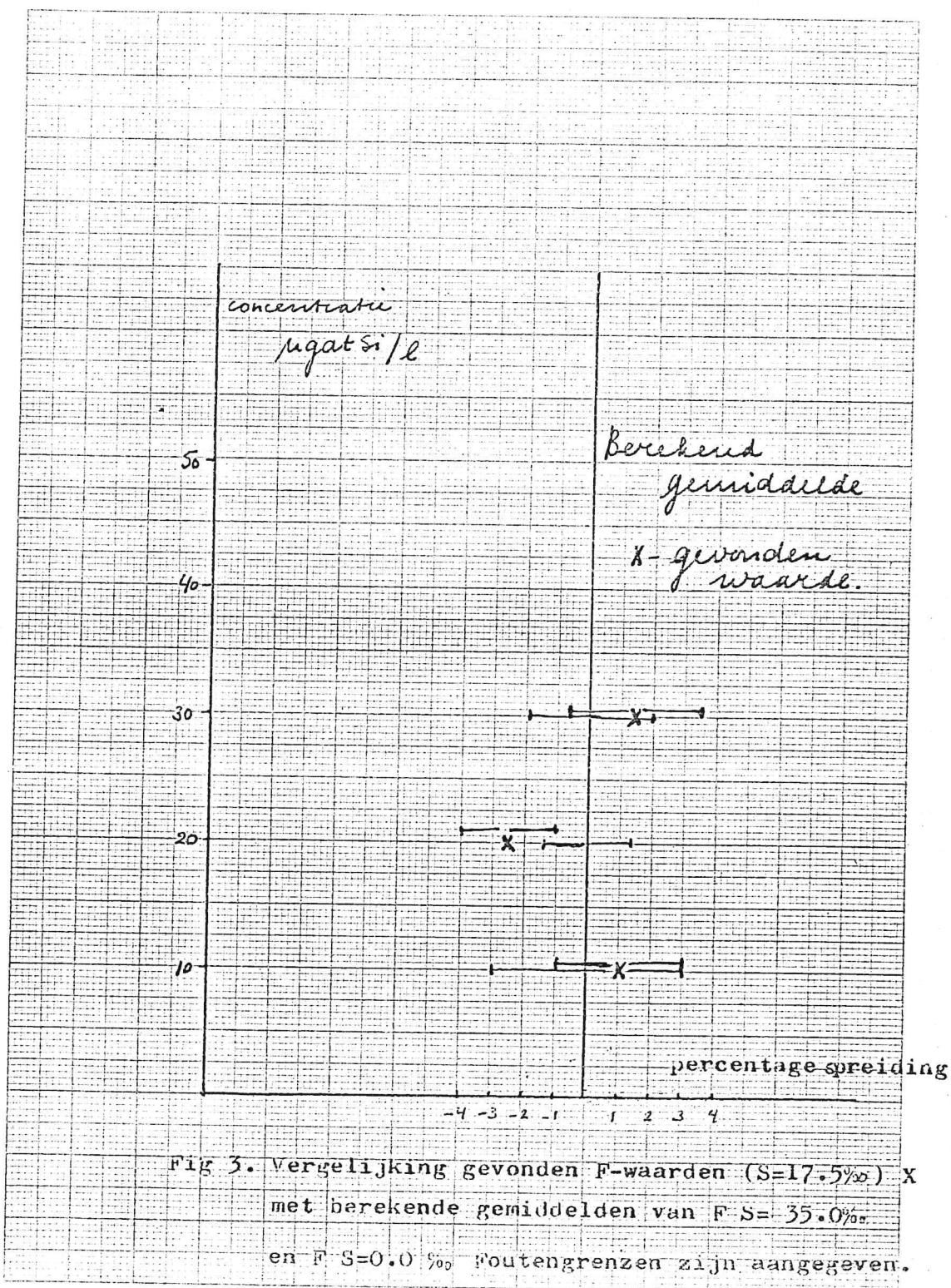
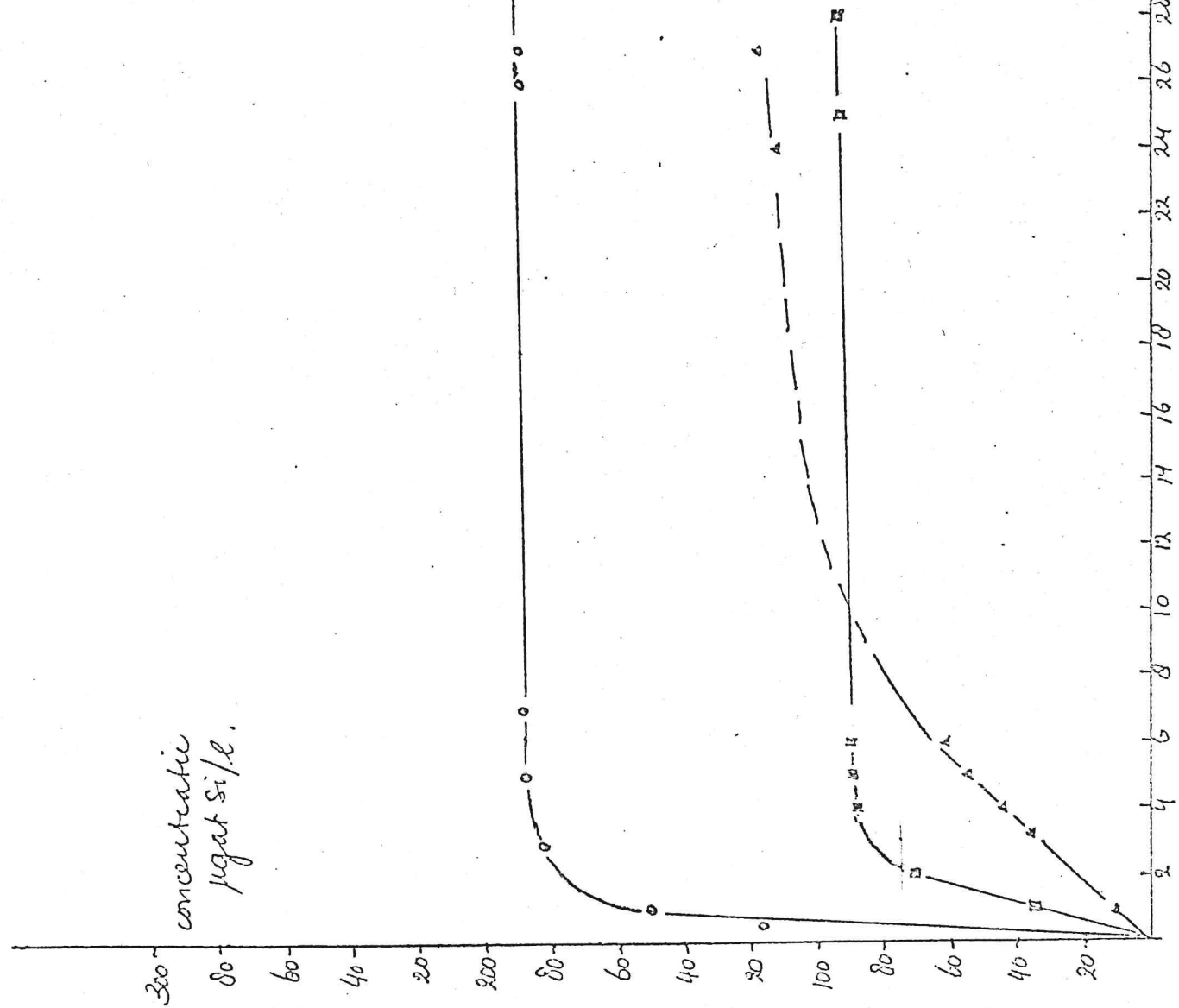


fig 2. Voorbeeld ijkcurve amorf silicaat bepaling 5 cm cel.



concentratie
 $\mu\text{g/l}$

Fig 4 Oploscurves
 van de model stoffen.
 Reactietijd in uren.



○ diatomaceen
 □ montmorilloniet
 ▲ kaolien

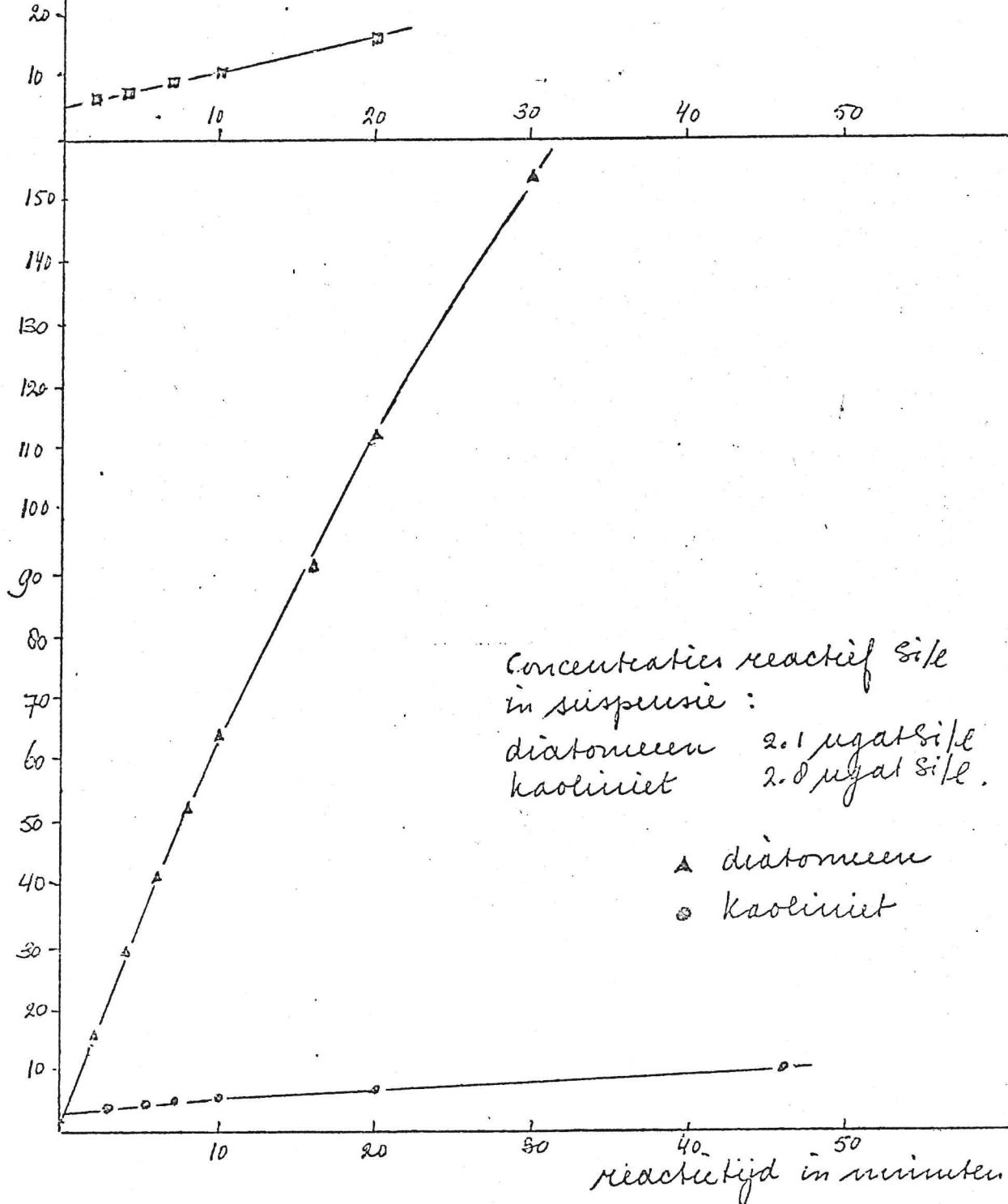
Reactietijd in uren

concentratie
negat Si/l.

Fig 5

Oploscurves van de
Modelstoffen. Reactie-
tijd in minuten.

concentratie reactief Si
in suspensie
2.1 negat Si/l.
□ montmorilloniet



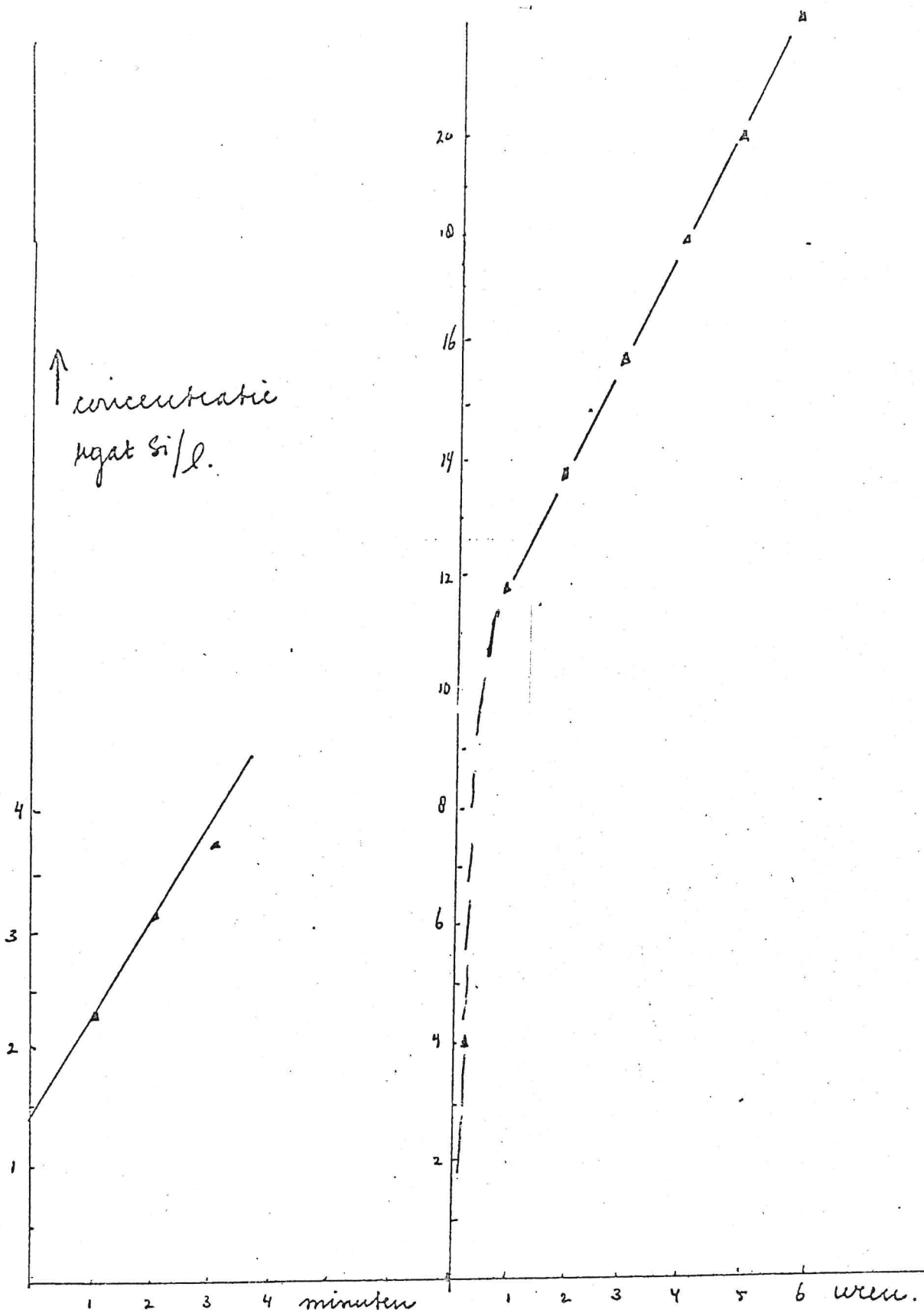
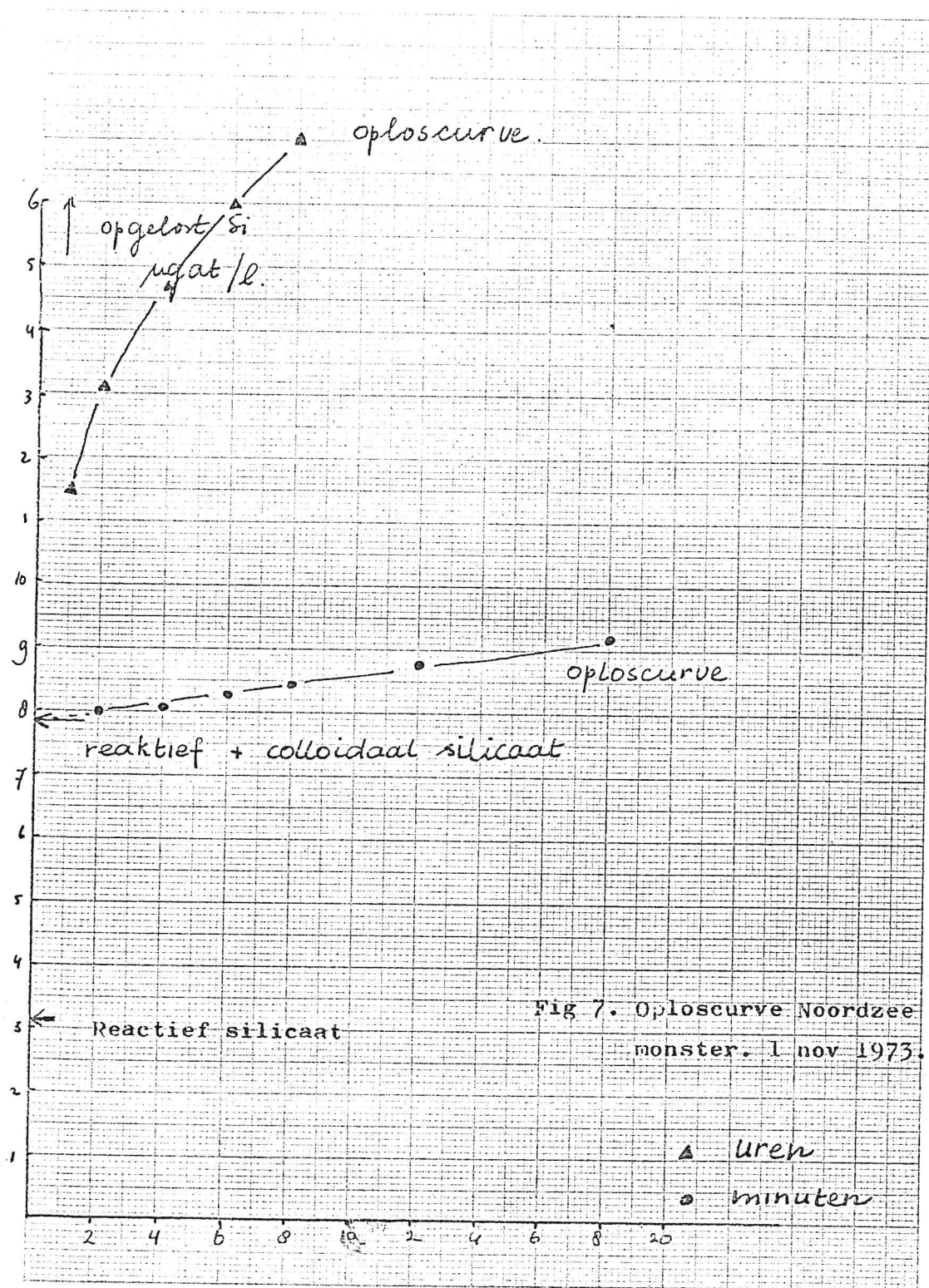


Fig 6 | Oplus curve wadslis



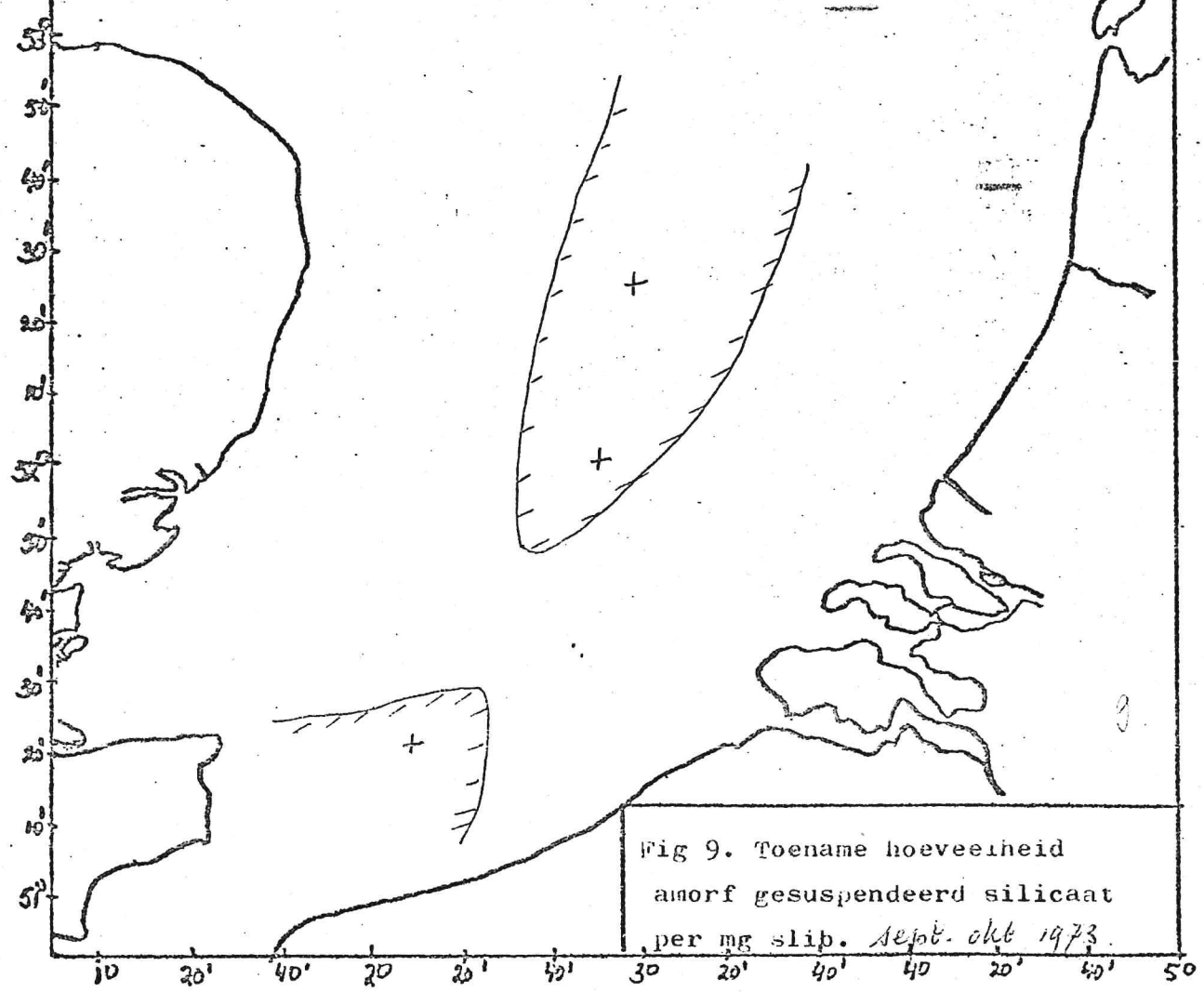
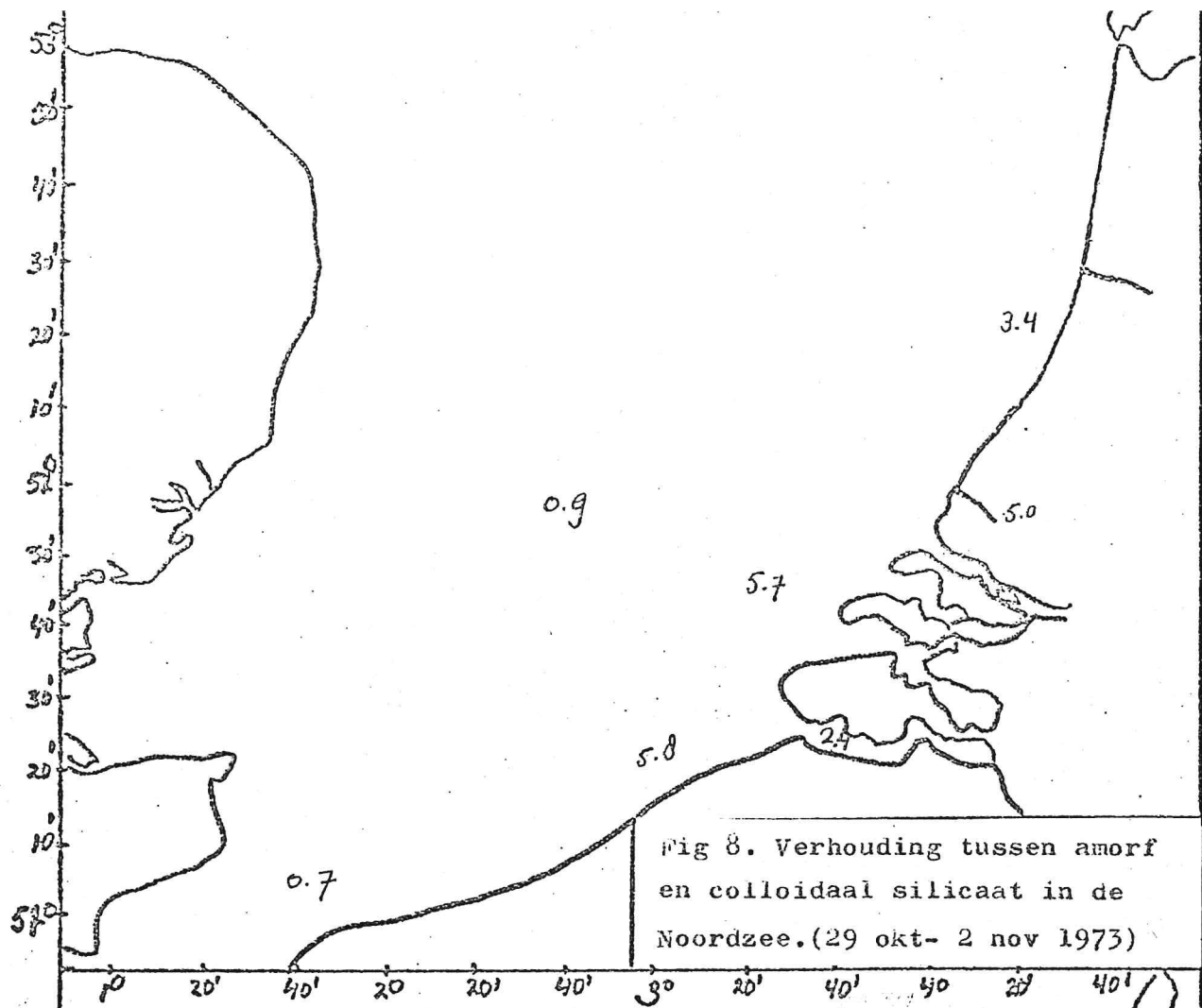
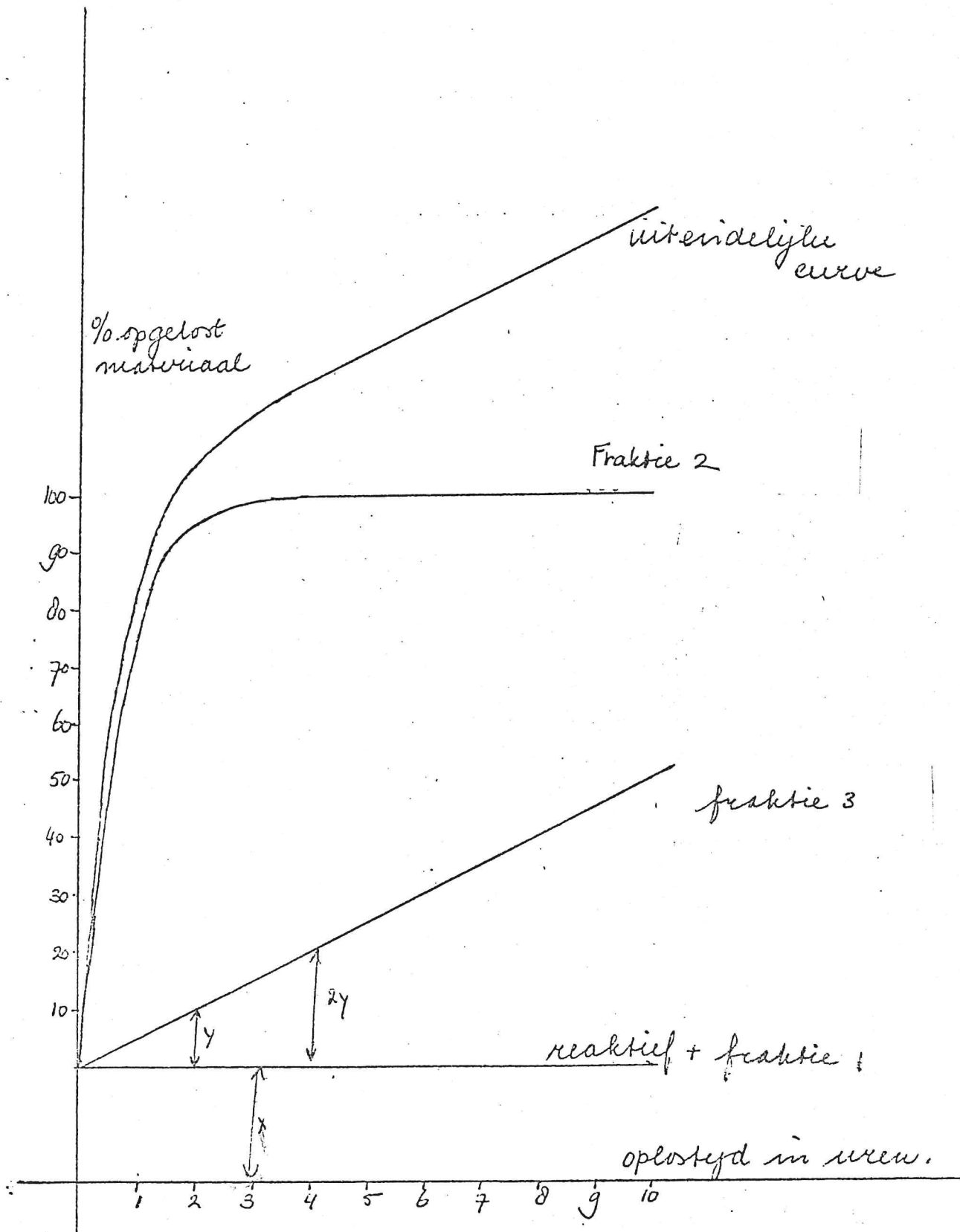
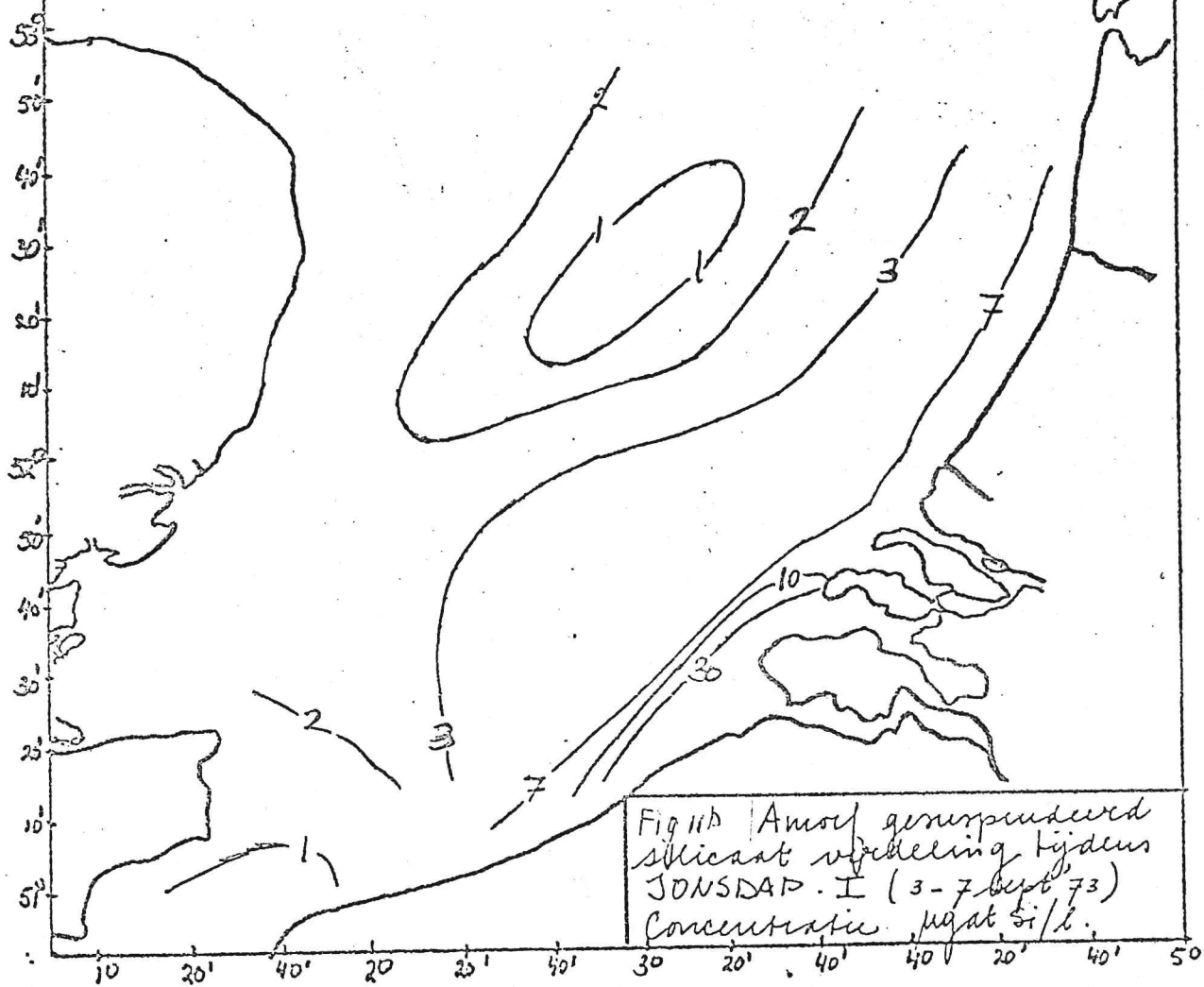
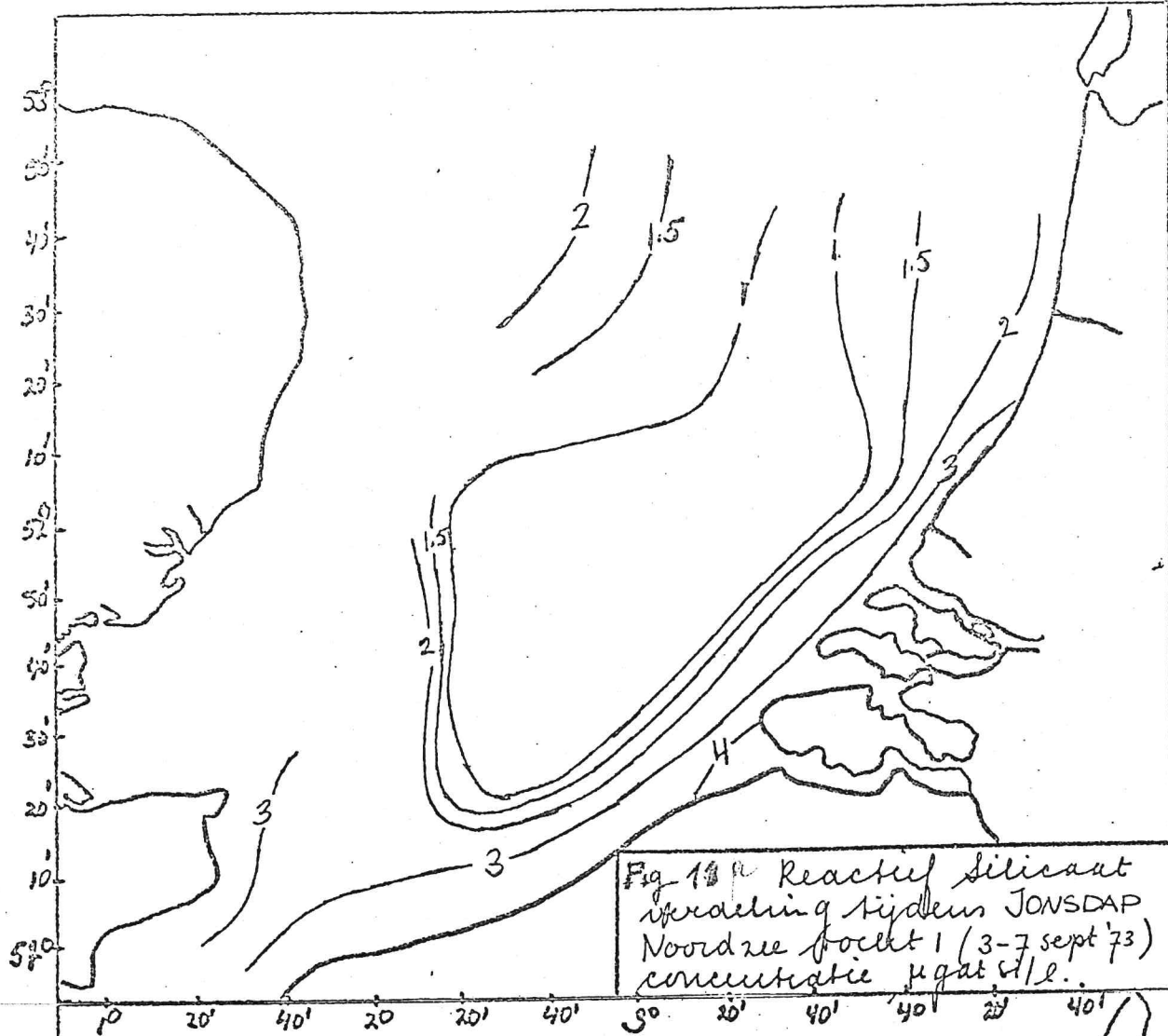
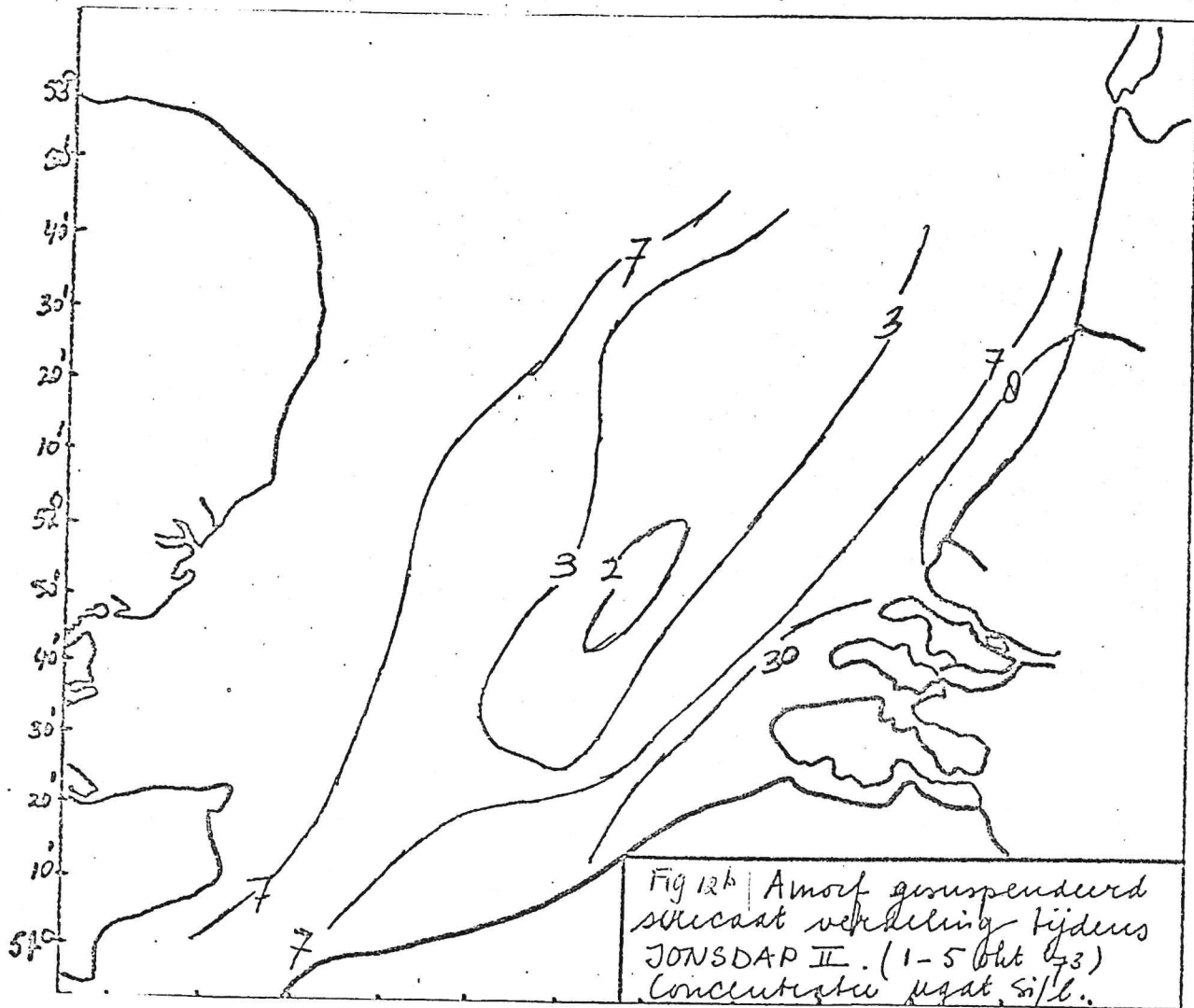
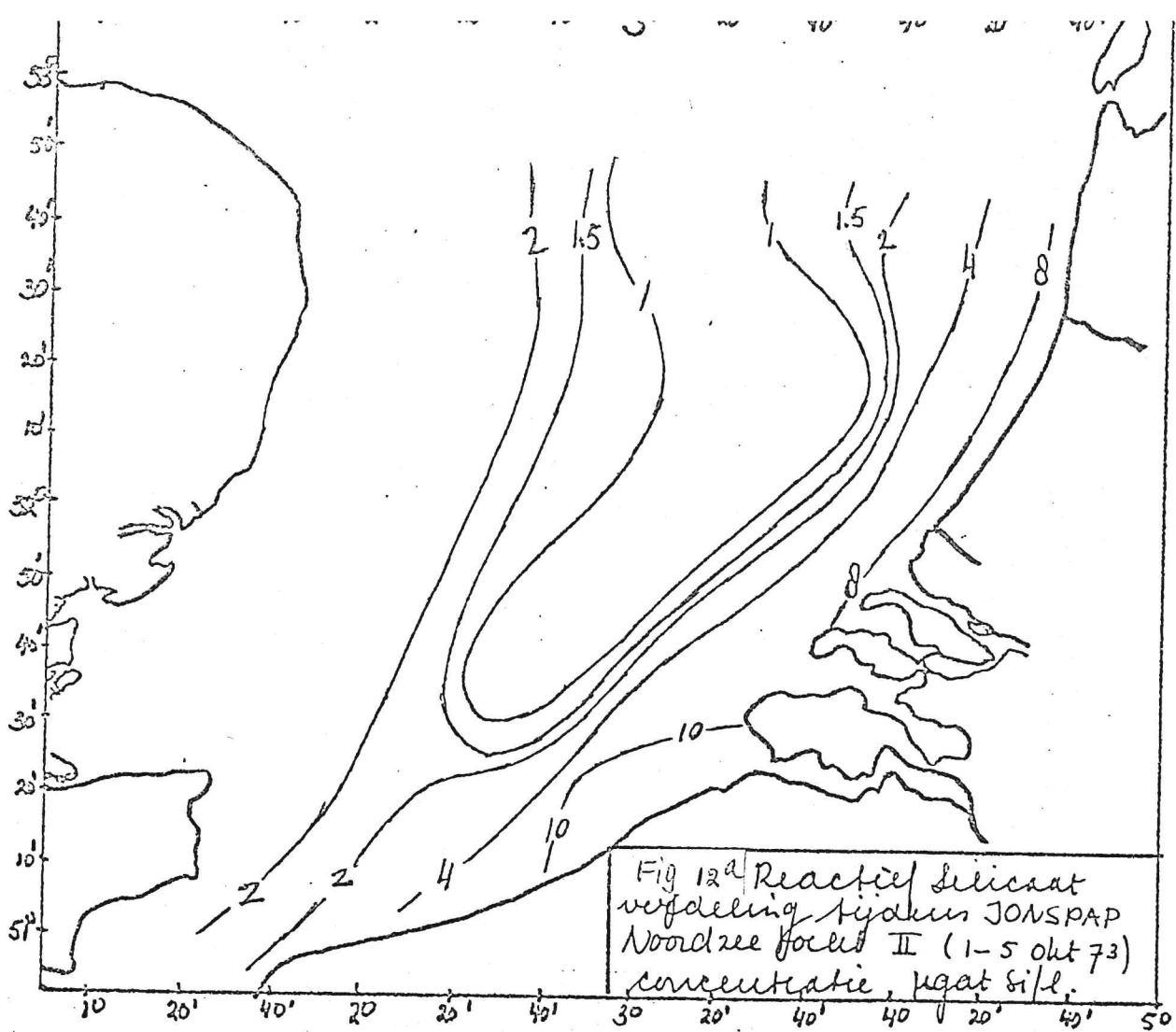


Fig 10

Model. oploscurve.







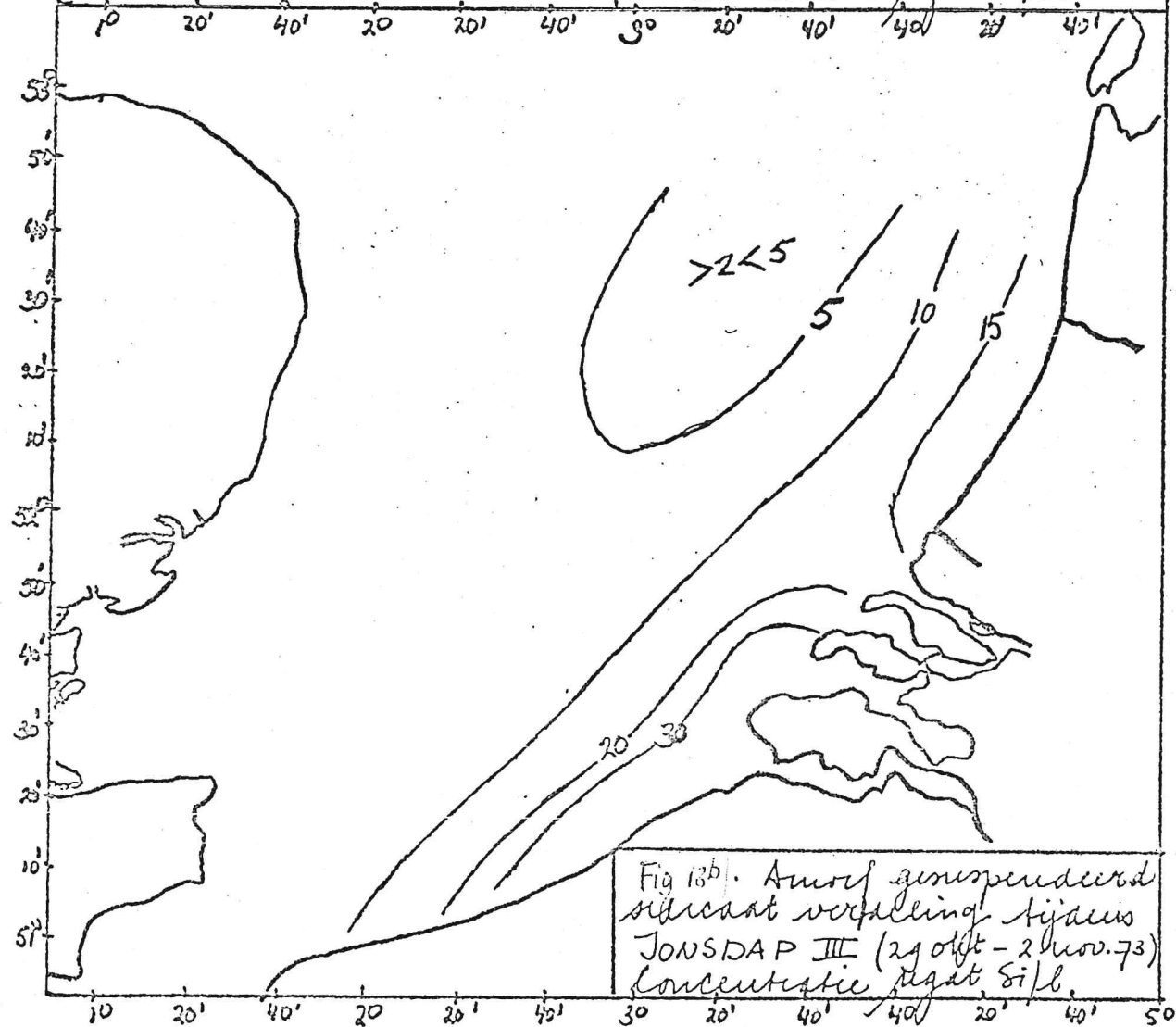
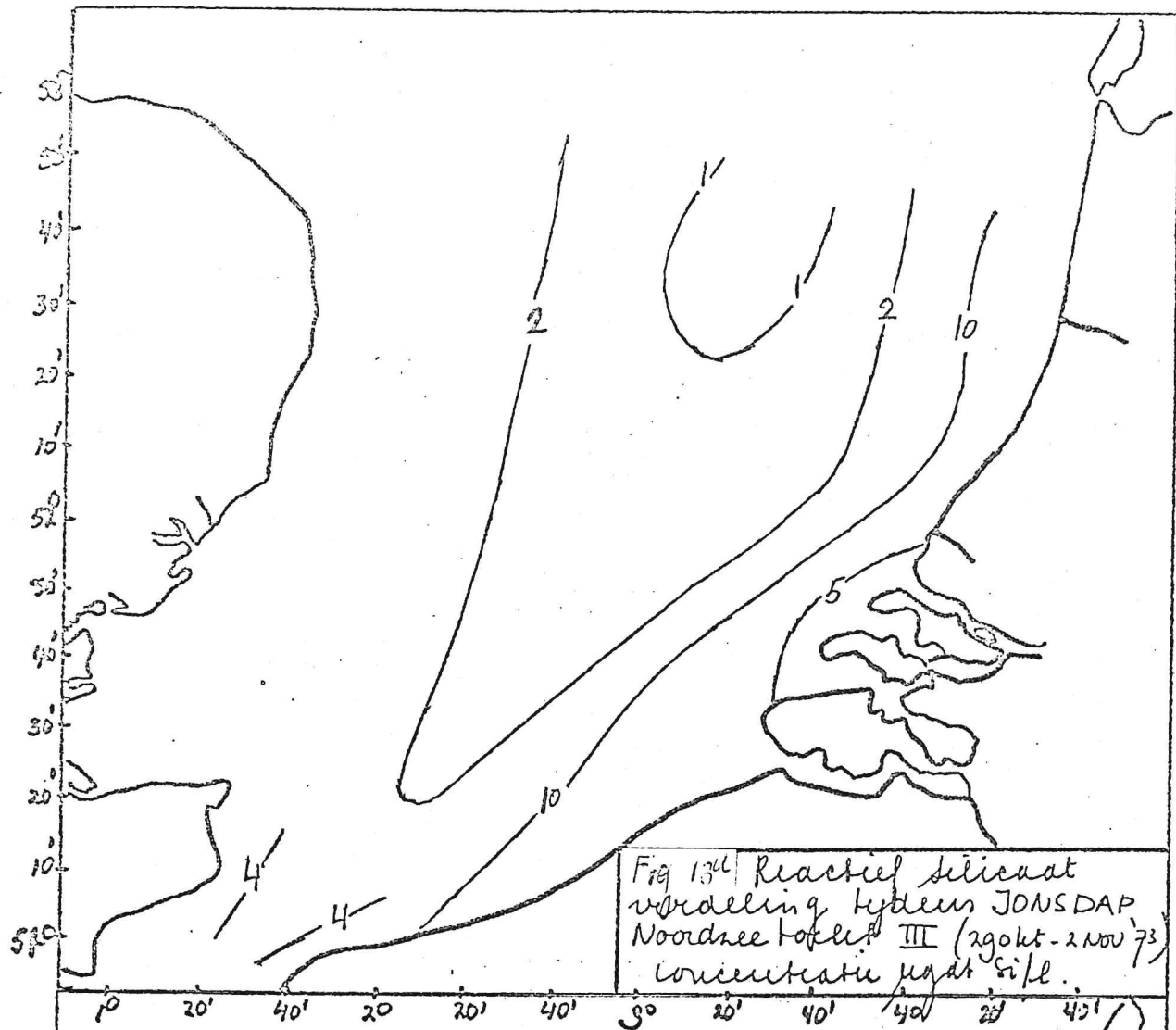
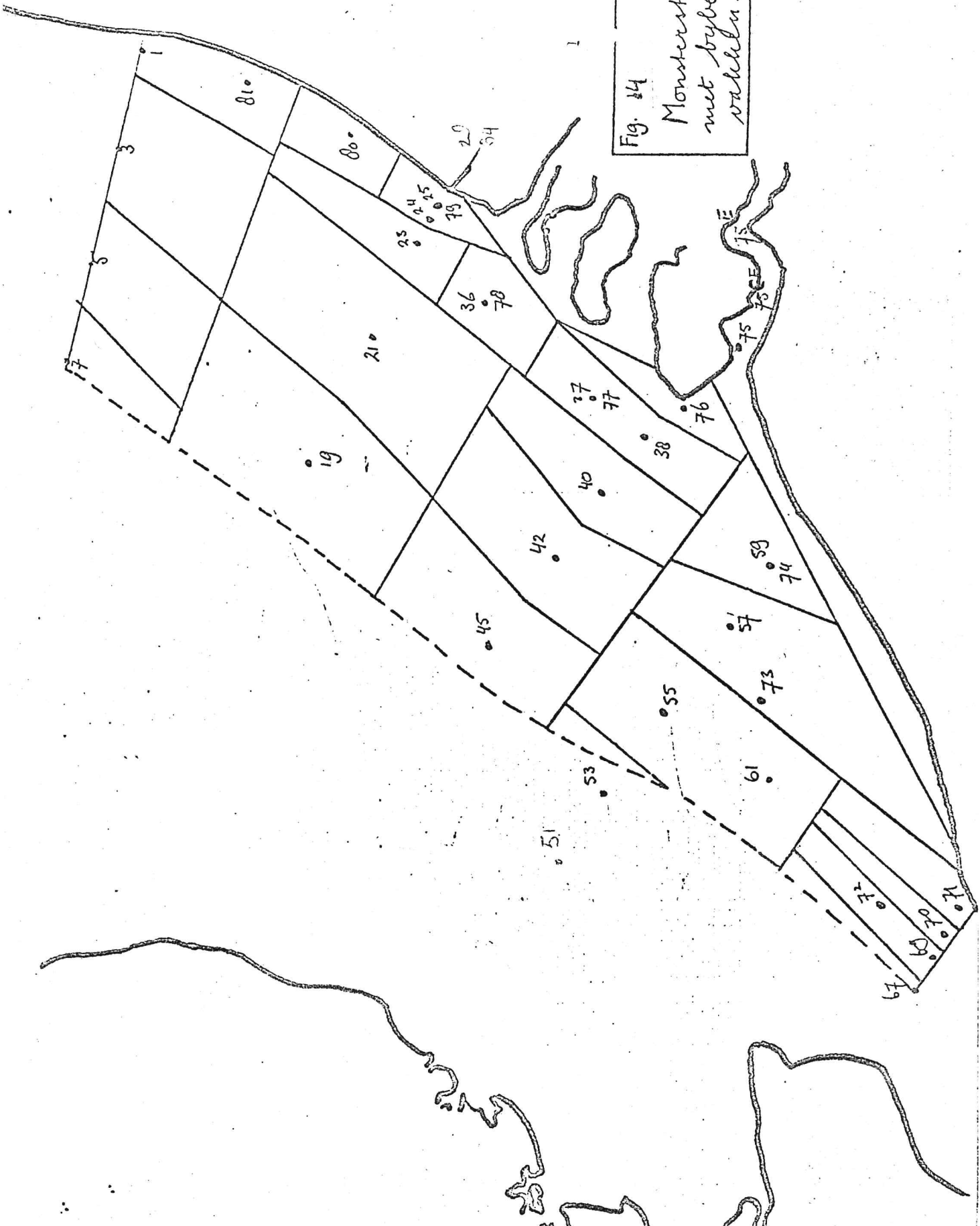


Fig. 14
 Monsterstationsnet
 met bekende
 waarden.



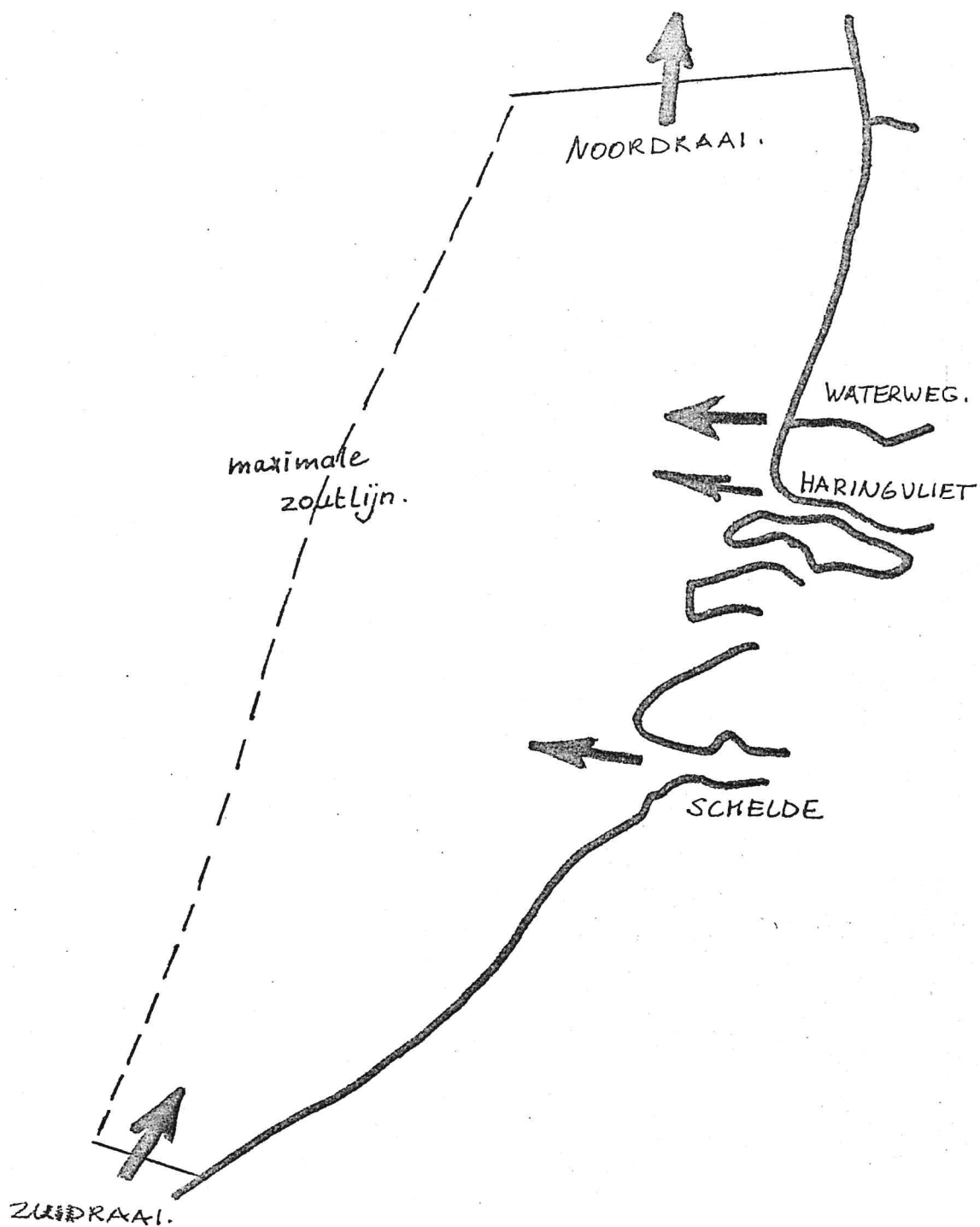
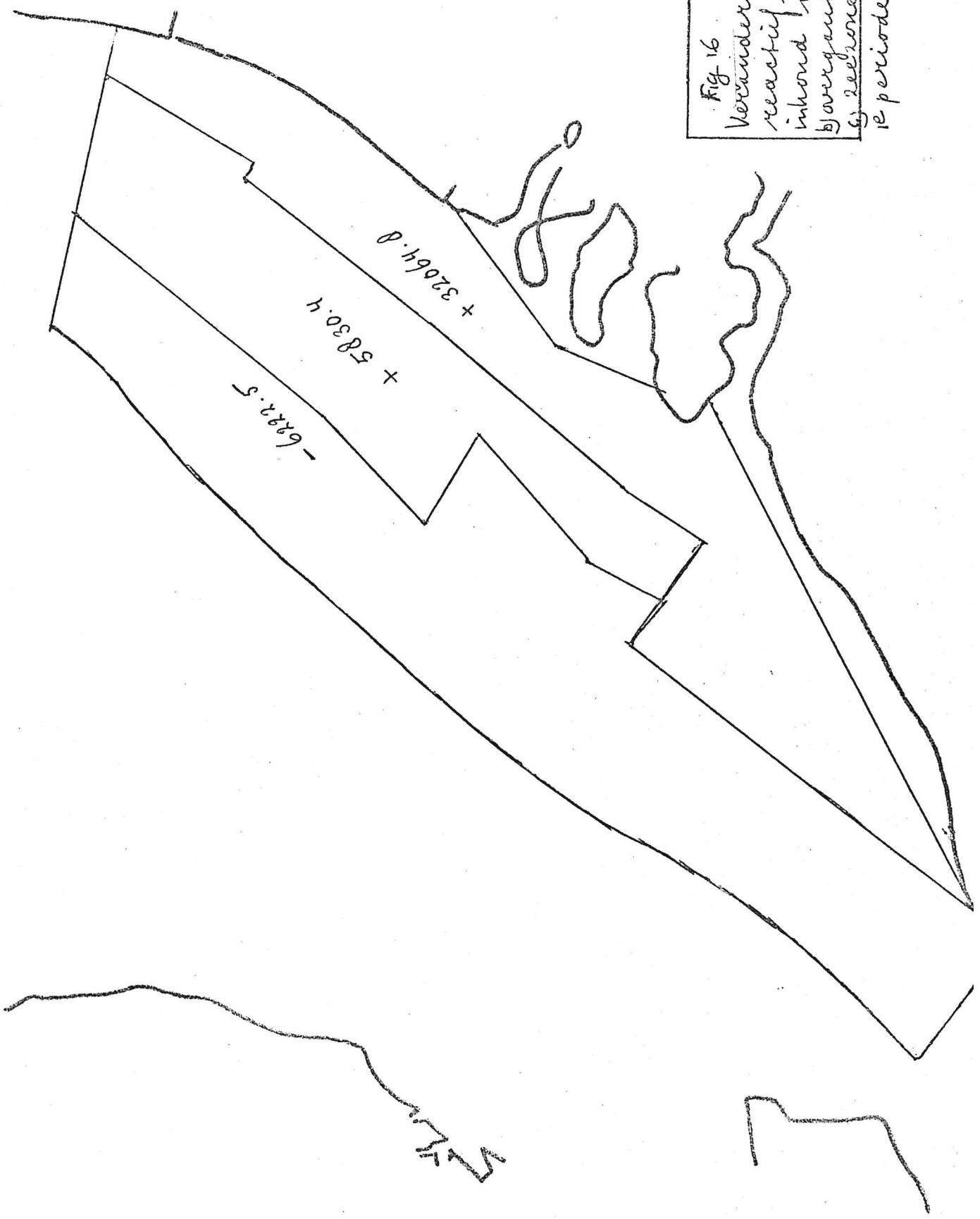


Fig. 15
Gebied waarover budget
berekeningen gedaan
zijn.

Fig 16 Tonnen SiO₂
 Verandering in
 reactief siliceus
 inhoud van eluut,
 overgangszone in
 2e periode (3 sept - 1 okt
 1978)



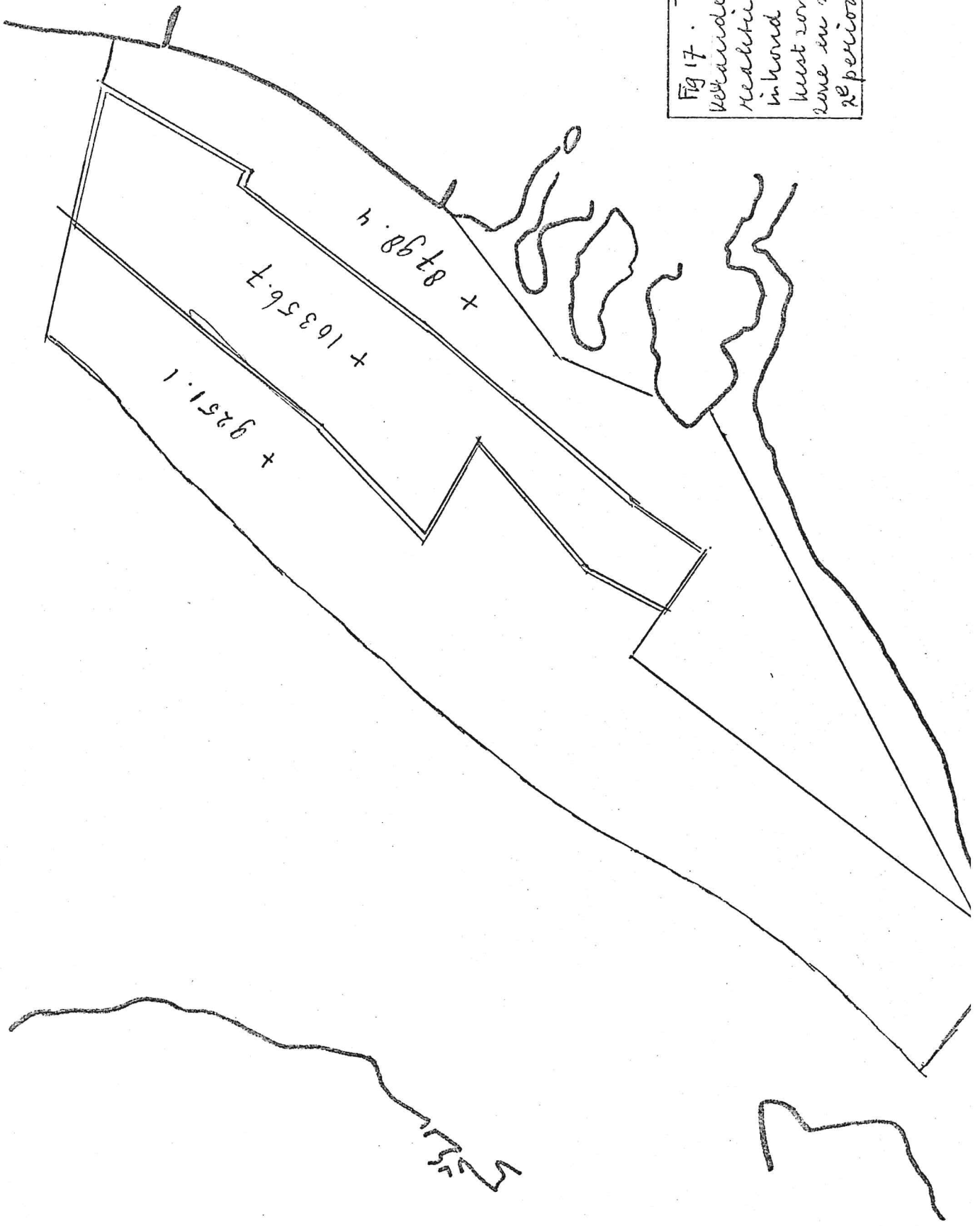


Fig 17. Tongun Sid₂
 Verandering in
 realiteit significant
 in hoofd van
 kust zone, overgang
 zone in zee rand
 2e periode (101st-200)
 1973

↑ reactief silicaat
µg/l

Fig 18. Correlatie reactief silicaat

gehalte- saliniteit

Vlaamse banken gebied

(sept - okt 1973)

X tocht I (september)

■ tocht II (oktober)

4
2
20
8
6
4
2
10
8
6
4
2
28

X 75E (geextrapoleerd)

■ 75C

X 75F

X 75C

X 75

X 74 38

X 58 76

X 76

75 57

■ 73

X 59

X 57

X 73

■ 69

X 70

■ 72

35

34

33

32

31

30

29

28

→ Saliniteit